

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR

ÁSVÁNYTANI, GEOKÉMIAI ÉS KÖZETTANI TANSZÉK

**Kis érettségű szerves anyagban bekövetkező
változások vizsgálata Raman-spektroszkópia
alkalmazásával**

Országos Tudományos Diákköri Konferencia

Készítette:

Király Attila

Földtudomány MSc II.

Témavezető:

Dr. Schubert Félix

egyetemi adjunktus

Témavezető:

Dr. M. Tóth Tivadar

egyetemi tanár

Szeged

2014.04.22.

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék.....	2
I. Függelék.....	4
II. Bevezetés	5
III. A szerves anyag felhalmozódása.....	7
IV. A kerogének vizsgálati módszerei.....	8
IV.1. Vitrinit-reflexió	8
IV.2. Rock-Eval pirolízis.....	9
V. A Raman-spektroszkópia	11
V.1. Bevezetés	11
V.2. Elektromágneses sugárzás	11
V.3. A molekulák rezgő mozgásai.....	13
V.4. Normálrezgések	16
V.4.1. Egyatomos rácsok primitív egységcellája	18
V.4.2. Egynél több atomot tartalmazó rácsok primitív egységcellája	18
V.4.3. A primitív egységcellák tömegpontjai molekulákat tartalmaznak.....	18
V.5. Szabadsági fokok száma	19
VI. A foton és anyagi rezgések kölcsönhatása	21
VI.1. Kiválasztási szabályok	21
VI.2. A Raman-effektus elektrodinamikai háttere.....	23
VI.3. Lumineszcencia hatása a Raman-spektrumra.....	26
VII. A szerves anyag Raman-spektruma	28
VIII. A Raman-spektrumból származó adatok kezeléséhez alkalmazott statisztikai módszerek elméleti háttere.....	30
VIII.1. Adatok kezelése	30
VIII.1.1. Box-plot technika.....	30
VIII.1.2. Hisztogram	31
VIII.1.3. Modus, Medián	32
VIII.2. Adatok közötti kapcsolat vizsgálata	32
VIII.2.1. Korreláció.....	32
VIII.2.2. Többdimenziós skálázás	33

VIII.2.3. Lineáris regresszió	33
IX. Az adatsorok előállítása	34
IX.1. Minták	34
IX.2. Vitrit-reflexió	34
IX.3. Raman-spektroszkópiai mérések/ spektroszkópi beállítások	34
IX.4. A kapott spektrumok elemzése.....	35
X. Eredmények	36
X.1. Vitrit-reflexió.....	36
X.2. Raman-spektroszkópiai mérések	36
XI. Diskusszió.....	43
XII. Konklúzió	46
XIII. Köszönetnyilvánítás	47
XIV. Felhasznált Irodalom	48

I. Függelék

Tudományos kutatásomat a Szegedi Tudományegyetem, Ásványtani, Kőzettani és Geokémiai Tanszékén Dr. Schubert Félix egyetemi adjunktus és Dr. M. Tóth Tivadar tanszékvezető egyetemi tanár vezetésével végeztem. Dolgozatom célja az volt, hogy létrehozzak egy olyan, kis érettségű szerves anyagok vizsgálatára alkalmas Raman-spektroszkópiai alapú mérési módszert, mely képes kiküszöbölni a már korábban alkalmazott módszerek - vitrinit-reflexió, Rock-Eval pirolízis - hibáit, így a kapott eredményeket megbízhatóbbá teszi. A módszer alkalmazhatóságának vizsgálatához egy alföldi kutatófúrás 20 mintájának szerves anyagait elemeztem.

A Raman-spektroszkópos mérések során Thermo DXR Raman Mikroszkóp segítségével vettem fel 541 szerves anyag Raman-spektrumát, majd PeakFit szoftver alkalmazásával meghatároztam ezen Raman-spektrumokból származó nyers adatok - Raman-spektrum csúcsainak csúcspozíciója, területe, félértékszélessége, alapszélessége -, és származtatott paraméterek - csúcsok területeinek aránya, csúcsok félértékszélességének aránya, csúcsok alapszélességének arány, csúcspozíciók távolsága - értékét. Az így kapott értékeket statisztikai módszerek segítségével értelmeztem. Első lépésben az adatokat Box-Plot technika alkalmazásával szűrtem, olyan módon, hogy a kiugró és extrém értékeket leválasztottam az adatsorról. Második lépésben a paraméterek és a már korábban ismert vitrinit-reflexiók értékek korrelációs vizsgálatát végeztem el Pearson-féle korreláció és Spearman-féle korreláció segítségével. Harmadik lépésben a megmaradt, vitrinit-reflexióval korreláló paraméterek többdimenziós skálázását végeztem, hogy meghatározhassam azon változókat melyek vitrinit-reflexióval való együttes vizsgálata valamilyen trendet mutat. Utolsó lépésben a többdimenziós skálázás során meghatározott változókat alapul véve meghatároztam egy egyenletet, mely segítségével a szerves anyagok vitrinit-reflexió értékei és a Raman-spektrumból származó paraméterek között kapcsolatot tudtam teremteni.

II. Bevezetés

Az üledékes medencékben az üledék lerakódásával egyidejűleg nagy mennyiségű szerves anyag rakódhat le, ha az üledékképződési körülmények kedvezőek a szerves anyag megőrződés számára. A felhalmozódott szerves anyag vizsgálata lehetőséget nyújthat az üledékes medence hőtörténetének rekonstrukciójához, hiszen a szerves anyagban bekövetkező változások, tehát a szerves anyag érettségének változása hő hatására történik. Ezen hőtörténeti rekonstrukciók kiemelt jelentőséggel bírnak a szénhidrogénnel kapcsolatos kutatások számára, mivel megfelelő hőmérsékleti körülmények között a szerves anyagokból, a szerves anyag összetételétől függően különböző összetételű szénhidrogének adódhatnak le. A medencefejlődés, valamint hőtörténet rekonstrukciójához szükséges numerikus paraméterek számos módszer segítségével előállíthatóak, úgy, mint a vitrinit-reflexió mérése, a fluidzárványok vizsgálatán alapuló mikrotermometria, vagy a Rock-Eval pirolízis. A szerves anyag vizsgálatán alapuló vitrinit-reflexiónak, vagy Rock-Eval pirolízisnek megvannak a hibái és korlátai, így jogosan merül fel a kérdés, hogy létezik-e más olyan módszer ami ezen hibákat képes kiküszöbölni.

Mivel a szerves anyag érettsége és ebből következően szerkezete a hőmérséklet növekedésével változik, így ideális esetben szerkezetéből megállapítható az a maximális hőmérséklet, melyet a medencefejlődés során elszenvedett. Ezen szerkezeti vizsgálatok egyik alapvető módszere a Raman spektroszkópia. Számos kutatás és publikáció alátámasztotta, hogy a Raman-spektroszkópia alkalmazása szintén egy megfelelő módszer lehet a hőtörténet fejlődésének meghatározására a szerves anyag érettségén keresztül metagenezis állapotú, tehát nagy érettségű szerves anyagok esetén (Harrison, 1979; Zheng et al 2007; Beysaac et al, 2002). Azonban a korábbi tanulmányokat alapul véve, a szerves anyag vizsgálata kis érettségű, tehát diagenézis vagy katagenézis állapotú szerves anyagnál lényegesen bonyolultabb a szerves anyag nagy érzékenysége és a szerves anyagban ezen szakaszon bekövetkező változások miatt (Potgieter-Vremaak et al, 2010; Li et al, 2006).

A diagenézis és katagenézis állapotú szerves anyag érzékenysége, a szerves anyag érésének ezen szakaszain bekövetkező biokémiai és geokémiai gélesedése, valamint a szénhidrogén képződés eredménye lehet, mely folyamatok során a szerves anyag összetétele és szerkezete is jelentősen változik.

Tudományos dolgozatomban a Raman-spektroszkópia alkalmazhatóságát kívánom megvizsgálni diagenézis és katagenézis állapotú szerves anyagok esetén, valamint a már

korábban ismert vitrinit-reflexióval kísérlem meg korrelálni a szerves anyag Raman-spektrumából származtatott értékeket statisztikai módszerrel

Kulcsszavak: szerves anyag, Raman-spektroszkópia, macerál, Raman-spektrum, lumineszcencia, normálrezgés, kiválasztási szabályok, vitrinit, vitrinit-reflexió, G csúcs, D1 csúcs, statisztikai feldolgozás, vertikális mélységprofil, nyersadatok, származtatott paraméterek, Box-Plot, többdimenziós skálázás, lineáris regresszió

III. A szerves anyag felhalmozódása

Az üledékes medencékben felhalmozódó szerves anyagok összetétele rendszerint heterogén, mely két alapvető tényező eredménye:

1. az üledékes környezetekben felhalmozódó szerves anyag különböző növényi vagy állati eredetű anyag lebomlásából származik
2. számos esetben nemcsak autochton, azaz az üledékképződéssel egyidejű, hanem allochton, azaz az üledékképződésnél idősebb szerves anyag is lerakódhat az üledékképződés során. (Tissot et al, 1987)

A szerves anyag felhalmozódását számos tényező befolyásolja, úgy, mint a diagenezis folyamata, vagy a vizes közeg megléte sótartalomtól függetlenül. Így nagy szerves üledékgyűjtők előfordulhatnak szárazföldi területek édesvízű tavaiban, de a delta fáciesek mocsaras, lagunáris területein is, valamint az óceánbelső területek pelagikus medencéiben. (Stephen et al, 1993)

A szerves anyag megőrződésének alapvető feltétele az anaerob, azaz oxigénmentes környezet, melyet a fedő üledék szemcsemérete határoz meg. A finomszemcsés alerolitos-agyagos üledék permeabilitása alacsony, így gyorsan csökken a bomláshoz szükséges oxigént szállító víz mennyisége a mélységgel, mely a szerves anyag felhalmozódását elősegíti. Ha a fedő üledék permeabilitása magas, a szerves anyag feloxidálódik, mely a szerves anyag bomlásához vezet. (Vető et al, 1987)

A felhalmozódó szerves anyag közönséges szerves oldószerekben való oldhatóságuktól függően kerogénekre és bitumenekre oszthatóak. A kerogének a szerves oldószerkeben oldhatatlan részek. Képződésük több lépéses folyamat eredménye. Első lépésben a felhalmozódó szerves anyag biopolimerei monomerekké bomlалnak le bakteriális folyamatok hatására, majd a diagenezis során ezen monomerek állnak össze geopolimerekké, melyek a kerogéneket eredményezik. A prekursorok szerves anyagból kiindulva, a H/C és O/C arány alapján négy típust különíthetünk el (I.-IV.), melyek különböző felhalmozódási környezetek és elsődleges biológiai és kémiai folyamatok eredményei. A bitumenek a szerves anyag szerves oldószerben oldható részei, számtalan típusra különíthetők el. (Vető, 1987) Tudományos dolgozatomban nem foglalkoztam velük részletesebben, ezért itt sem térek ki jellemzésükre.

IV. A kerogének vizsgálati módszerei

A kerogének vizsgálatára két alapvető és igen egyszerű módszer létezik:

- vitrinit-reflexió
- Rock-Eval pirolízis

IV.1. Vitrinit-reflexió

Szerves anyag érettség meghatározásának egyik leggyakrabban alkalmazott módszere a vitrinit-reflexió (R_0) mérés. A mérés módszer megbízhatóságát és alkalmazhatóságát az adja, hogy:

- a huminiték/vitriniték átalakulása a betemetődéssel, valamint a hőmérséklet növekedésével közel egyenletesen változik, így a vitrinit-reflexió értékének növekedése és a vitrinitben bekövetkező kémiai változások között kapcsolat mutatható ki
 - üledékes kőzetben, ugyan különböző gyakorisággal, de nagy valószínűséggel előfordulhat
3. a mérés kivitelezéséhez már igen kisméretű, 10-20 mikronos vitrinit macerál is elegendő. (Tissot et al, 1987)

Mivel a különböző felhalmozódási környezetek leülepedett elsődleges szerves anyagai eltérő összetételűek lehetnek, ezért a különböző területek vitrinit-reflexió értékeinek összehasonlítása kellő óvatosságot igényel. (Stephen et al, 1993)

A vitrinit-reflexió mérése folyamán egy ismert, általában 546 nm-es hullámhosszúságú refraktárt fénnel sugározzuk be a mintát olajimmerziós közegben és egy fotométer rögzíti visszaverődő fény azon százalékát mely a vitrinit szemcsék felszínéről visszaverődik. Ez adja a vitrinit-reflexió értékét. A vitrinit-reflexió meghatározásakor számos olyan hiba felmerülhet, mely pozitív, vagy negatív irányban befolyásolja a reflexió értékét. Ezen befolyásoló tényezők számos forrásból származhatnak, úgy mint a minta előkészítés, rossz statisztikai módszer alkalmazása, kis mintaszám, vagy a szerves anyag impregnációja (1. táblázat). (Wallace, 1977)

mérési hibák forrásai	hatásuk az R_{rand} értékekre	
	csökkenti	növeli
durva felület	+	
agyagos szennyezés	+	
oxidáció		+
allochton vitrinit		+
vitrinit változatok		+
statisztikai hibák	+	+
technikai hibák	+	+

1. táblázat A vitrinit-reflexió mérésekor bekövetkező hibalehetőségek (módosítva, Tissot et al, 1978)

Vitrinit-reflexió méréseknél az egyik legfontosabb probléma a szerves anyag bitumennel való impregnáltsága, mely a reflexió értéket lényegesen, akár $R_0=0,5\%$ -os értékkel is csökkentheti. Az impregnáció minden szerves anyag esetén előfordulhat, hiszen megfelelő hőmérsékletet elérve képes leadni szinte valamennyi szerves anyag szénhidrogént, de az impregnáció történhet migrációs bitumennel történő átítatódás eredményeként is. (Barker et al, 2007)

IV.2. Rock-Eval pirolízis

Rock-Eval pirolízissel az üledékes kőzet szerves anyag mennyisége, típusa és szénhidrogén leadó potenciálja határozható meg. A pirolízis folyamán első lépésben a szabad szénhidrogén meghatározása történik három percig állandó 300°C -on. ez adja az S1 csúcsot. Második lépésben a mintatartó kemence 300°C -ról 550° -ig fűtődik fel $25^\circ\text{C}/\text{perc}$ lépésekben, mely során meghatározható a nagy szénatomszámú ($> C_{40}$) szénhidrogének mennyisége (S2). Az az érték, ahol az S2 eléri maximumát, megadja az a hőmérsékleti maximumot (T_{max}), ahol

szerves anyag a legtöbb szénhidrogént adja le. A mintákhoz tartozó S3 csúcs a CO₂ mennyiségét adja meg, mely a pirolízis alatt képződött. (www-odp.tamu.edu)

Rock-Eval pirolízis során a kerogén típusának meghatározása Van-Krevelen diagram alapján történik a mérés során meghatározott Hidrogén Index (HI) és Oxigén Index (OI) segítségével. A HI a $100 \cdot S2/TOC$ képlettel, míg az OI a $100 \cdot S3/TOC$ képlettel határozható meg. A kapott értékek alapján következtethetünk a szerves anyag típusára, hiszen ezen értékek a prekursorok függvényében változnak. Nagy hidrogéntartalmú prekursorok a limnikus és pelagikus medencék szerves anyagaiban találhatóak, míg a lagunáris, mocsári szerves üledékek prekursorai lényegesen kisebb mennyiségben tartalmaznak ilyen, viszont az OI meglehetősen nagy. (www-odp.tamu.edu)

Az adatok meghatározásához a minta előkészítés hosszadalmas, mivel első körben a furadékból ki kell mosni a szerves fűrőiszapot, hogy ne befolyásolja az S1 csúcsot. Egyes szerves fűrőiszapokat furadékból való eltávolítása szinte lehetetlen, melyek elfedhetik az S1-es és S2-es csúcsot, így rendkívül megnehezítik az értelmezést. A mérési folyamat gyakran megismételhetetlen, hiszen a szerves anyag az idő folyamán feloxidálódik, így az S1 és S2 csúcs nem, vagy nagy hibázási lehetőséggel mérhető. A mérés során a szerves anyag elég, így kis mintamennyiség esetén nem reprodukálható. További lényeges probléma, hogy a mérési és műszeres költség rendkívül magas. (Barry et al, 1983)

Az előzőekből megállapítható, hogy mind a Rock-Eval pirolízis, mind a vitrinit-reflexió mérés számtalan hibaforrással rendelkezik. A Rock-Eval pirolízis során a minta degradálódik, hosszadalmas mintaelőkészítést igényel és a mérési költség magas. A vitrinit-reflexió során a legnagyobb probléma a gyakori kis mintaszám, a szerves anyag heterogenitása és a szerves anyag impregnációja. A Raman-spektroszkópiai mérések során a szerves anyag spektrumára az impregnáltság nincsen hatással és a mérés során az érettség meghatározásához kisebb mintaszám is elegendő. A mérési folyamat során a szerves anyag nem degradálódik és mérési költsége és sebessége is lényegesen alacsonyabb, mint a Rock-Eval pirolízisé.

V. A Raman-spektroszkópia

V.1. Bevezetés

Az anyagvizsgálati módszerek között kiemelt szerepet játszanak azon módszerek, melyek segítségével egy adott anyag vizsgálata során az anyagból roncsolásmentesen statikus és/vagy dinamikus anyagszerkezeti és kémiai térképek készíthetők, valamint lokális szerkezeti információk szerezhetők. Ezen módszerek közé tartozik a Raman-spektroszkópia is, mely az anyagban lévő kötési rezgések oszcillációi alapján szolgáltatnak szerkezeti információkat a kibocsátott elektromágneses sugárzás elemzésén keresztül. (Turrell & Corset, 1996)

A Raman-spektroszkópia alapja a Raman-effektus, mely a látható fény rugalmatlan szóródását jelenti az anyagi rezgéseken. A Raman-effektust Adolf Smekal osztrák fizikus jósolta meg először 1923-ban, majd Sir Chandrasekara Venkata Raman, indiai fizikus bizonyította 1928-ban. A jelenség igazi alkalmazhatósága a lézer feltalálása után kezdődött el.

A Raman-spektroszkópia alapjául szolgáló Raman-effektus az elektromágneses sugárzás és anyag olyan kölcsönhatásán alapul, ahol a folyamat rugalmatlan, tehát az elnyelt és kibocsátott energia mennyisége különbözik. A kölcsönhatás folyamán az elektromágneses sugárzás, mely ultraibolya sugárzástól a közeli infravörös sugárzásig terjedhet, az atomcsoportok periodikus, rezgő mozgásával lép kölcsönhatásba. Az így kapott Raman-spektrumokon a szerkezeti vagy összetételbeli okokból kialakuló atomi elrendeződések különbözősége jól detektálható. A spektrumok fázisazonosításra alkalmasak, míg egyes szórási sávok spektrális paraméterei alapján fizikai és kémiai tulajdonságok számolhatóak. (Vácz, 2011)

V.2. Elektromágneses sugárzás

Az elektromágneses sugárzás (**1. ábra**) egy egymásra merőlegesen oszcilláló elektromos és mágneses komponensből áll. Mivel a Raman-spektroszkópiai vizsgálatokhoz az elektromágneses sugárzás elektromos komponensének tulajdonságai szükségesek, míg a mágneses komponensé nem, ezért a továbbiakban az elektromos komponens elemzése kerül a fejezet középpontjába. (Brown et al, 2003)

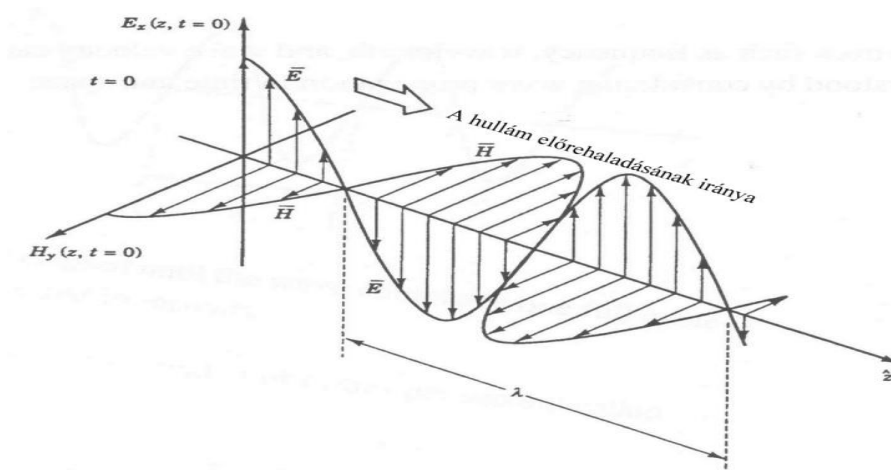
Az egymást követő hullámok két ugyanolyan fázisú pontja közötti távolságot hullámhossznak nevezzük, jele λ . Mértékegysége lehet Å(angstrom), nm(nanométer), µm(mikrométer), cm(centiméter), melyek között az alábbi kapcsolat áll fent:

$$1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-1} \text{ nm} = 10^{-4} \mu\text{m}$$

A frekvencia, ν , a másodpercenként ismétlődő hullámalakok száma, a fénysebesség (c) és a hullámhossz (λ) hányadosaként adható meg:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Abban az esetben, ha a λ mértékegysége cm, a frekvencia dimenziója 1/s lesz, ami 1 Hertznek felel meg. (Brown et al, 2003)



1. **ábra** Az elektromágneses (E) sugárzás elektromos és mágneses komponense (H) (módosítva, <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/electromagnetic/>)

A hullám elektromos erejének energiája adott t idő alatt az alábbi képlet segítségével adható meg,

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu t$$

ahol E_0 a sugárzás amplitúdója.

A rezgési spektroszkópia harmadik fontos paramétere a hullámszám (ν), mely a következő képlettel fejezhető ki:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

Abban az esetben, ha a molekula kölcsönhatásba lép a mágneses mezővel, az energiatranszfer a mágneses mező és a molekula között csak a következő feltétel esetén következhet be:

$$\delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

Ahol δE két kvantált állapot közötti energiakülönbség, h a Planck-állandó ($6,62 \times 10^{-34}$), a c pedig a korábban említett fénysebesség.

Ha E_2 az és E_1 az alapállapot, akkor feltételezhetjük, hogy:

$$\delta E = E_2 - E_1 = hc\bar{\nu}$$

Ez a δE érték az energia átmenet módjától lényegesen függ. A Raman-spektroszkópiában alapvetően vizsgált rezgési módok energia átmenetei általában $10^4 \sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ -es régióban találhatók és a molekulákat felépítő atomok rezgéséből és az elektronátmenetekből eredeztethetők. (Váczai, 2011)

V.3. A molekulák rezgő mozgásai

A kristály és molekulaszervezeteket felépítő atomok soha sincsenek nyugalomban, hanem a rájuk jellemző pozíció körül, pozíciótól való távolság növekedésével egyre kisebb valószínűséggel találhatók meg. Az atomok állandó mozgása a vonzó- és taszítóerők hatásának eredménye, melynek hatására rezegnek. Rezgési frekvenciáinak nagyságrendje 10^{12} - 10^{13} Hz körül van. (Váczai, 2011)

Az atomok állandó rezgése miatt létrehozható az anyagnak egy olyan dinamikus szerkezeti modellje, ahol az atomok tömegpontként jelennek meg, míg a kötések rugók képviselik. Az így kialakult rendszert harmonikus oszcillátornak nevezhetjük, mivel a tömegpontok mozgása leírható a klasszikus newtoni mechanika egyenleteivel. Ezen harmonikus oszcillátorokat a legegyszerűbben és legérthetőbben a kétatomos molekulákon lehet bemutatni. (Váczai, 2011)

Kétatomos molekula esetében, ha a két tömegpontot m_1 -el és m_2 -vel jelöljük, r_1 és r_2 a súlyponttól való távolság, valamint x_1 és x_2 az atomok elmozdulását jelöli az egyensúlyi helyzetükből, akkor az egyensúlyi helyzet fennmaradásához az alábbi két egyenletnek teljesülni kell:

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

$$m_1(r_1 + x_1) = m_2(r_2 + x_2)$$

Ezen két egyenlet egyesítésével kaphatjuk az alábbiakat:

$$x_1 = \left(\frac{m_1}{m_2}\right) x_2 \text{ vagy } x_2 = \left(\frac{m_1}{m_2}\right) x_1$$

Ha a molekulakötéseket vizsgáljuk klasszikus, newtoni értelemben, a kötések rugók képviselik, melyet a Hooke-törvénnyel írhatunk le. (Brown et al, 2003)

$$f = -K(x_1 + x_2)$$

ahol:

K: rugóállandó

A képletben szereplő negatív jel a rugóerő és az elmozdulás ellentétes irányára utal. Az előző két egyenletből a következő fejezhető ki:

$$f = -K \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1} \right) x_2 = -K \left(\frac{m_1 + m_2}{m_2} \right) x_1$$

Newton első törvényét és a redukált tömeget ($\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$) behelyezve az előző egyenletbe, a következő kifejezést kaphatjuk:

$$\mu \frac{d^2 q}{dt^2} = -Kq$$

Ezen differenciálegyenlet megoldása:

$$q = q_0 \sin(2\pi v_0 t + \varphi)$$

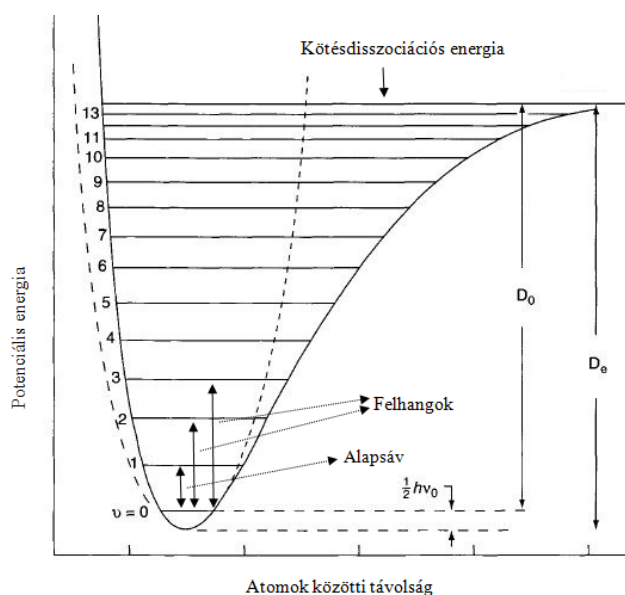
ahol:

q_0 : a maximum kitérést jelöli

φ : fázisállandó

v_0 : rezgési frekvencia

Az atomok/ionok között kialakuló kémiai kötések az atomok/ionok közötti vonzerőn alapulnak, melyek különböző módon jöhetnek létre, például közös elektronpályán keresztül, vagy ellentétes töltésű ionok közötti elektrosztatikus vonzás. Az atomok között taszítóerő is fellép, a vonzerő és a taszítóerő kiegyenlíti egymást, egyensúlyi helyzetben eredőjük nulla. Az így kialakult harmonikus modell következtében minden anyagban felírható egy olyan elméleti atomi elrendeződés, ahol az anyagot felépítő atomok a kémiai kötések erőterében egyensúlyban vannak. Azonban az atomi rezgőmozgások nem a harmonikus modell alapján következnek be, hanem anharmonikusak (**2. ábra**), melynek egyik egyértelmű oka, hogy a kémiai kötések rövidülésinek és megnyúlásának feltételei nem ugyanazok. Egy bizonyos határon túl már nem tudnak az atomok rövidülni, ha az atomok elektronburkai közel kerülnek egymáshoz, erős taszítóerő lép fel közöttük, melynek az a következménye, hogy a kötések további rövidüléséhez meredeken nő az erő. A kötések megnyúlásánál a vonzerő egy ideig ellenáll, de egy határ után ez fokozatosan csökken, míg a kötés elszakadásával meg nem szűnik. Ezen okok nem érvényes teljes mértékben a kötések leírására a harmonikus oszcillátor modell. (Brown et al, 2003)



2. ábra A kétatomos molekulák energiagörbéje. A szaggatott vonal a harmonikus oszcillátor modell energiagörbéje, míg az a teljes vonal az anharmonikus oszcillátor modell energiagörbéje. A D_e és a D_0 az elméleti és a spektroszkópiai disszociációs energiát jelöli

Kvantummechanikai megközelítés szerint az elektronátmenetekhez hasonlóan a normálrezgések is kvantáltak, melynek lényege, hogy minden energiaátadás meghatározott energiájú lépéseken keresztül történik. (Váczai, 2011)

Megfelelő energiaközlés hatására a normálrezgések magasabb energiájú diszkrét szintekre kerülnek, valamint a különböző diszkrét szintek közötti energiát képesek kizárólag leadni. Minden rezgés rendelkezik egy alapfrekvenciával. Vibrációs átmenet során kizárólag ezen alapfrekvenciától függő energiakvantumokat képes felvenni vagy leadni. Az i rezgési energiaállapot energiája a következőképpen adható meg:

$$V_i = h\nu_i (v_i + 1/2)$$

ahol:

h : Planck-állandó

ν_i : normálrezgés alapfrekvenciája

v_i : rezgési kvantumszám

Az egyenletből következik, hogy $v=0$ esetén sem 0 a rezgési energia, ezért az atomok rezgőmozgása sohasem áll meg, tehát 0K hőmérséklet esetén sem.

A harmonikus modell szerint csak olyan átmenetek jöhetnek létre, ahol rezgési kvantumszám, $dv = \pm 1$. Azonban a molekularezgések anharmonikus tulajdonsága miatt bekövetkezhetnek olyan átmenetek, ahol az átmenet tartalmaz felhangokat - $dv = \pm 2, \pm 3, \dots$, tehát az átmenet egynél több lehet. Egy adott anyag rezgési átmenetei egyértelműen jellemzik, tehát az anyaghoz tartozó rezgési átmenetek alapján egyértelműen meg lehet különböztetni a többi anyagtól. (Turrell & Corset, 1996)

V.4. Normálrezgések

Az atomok számának növekedésével a molekulák rezgési rendszerének bonyolultsága növekszik, hiszen minden kötés saját oszcillációját végzi, ami magában foglalja a kötэшosszak, valamint a kötэшszögek változást. Azonban ezen változások felbonthatóak atomcsoportok és atompárok rezgéseire, melyeket normálrezgéseknek **(3. ábra)** hívunk. A normálrezgések típus szerint számos csoport alakítható ki a kötэшhosszak és kötэшszögek változásától függően. (Váczai, 2011)

A rezgés típusától függően csoportok alakíthatóak ki:

- vegyértékrezgés/ nyújtási rezgés-a kötés hossza változik, szögtartó
- deformációs rezgés-kötésszög változik, a kötéshossz állandó marad

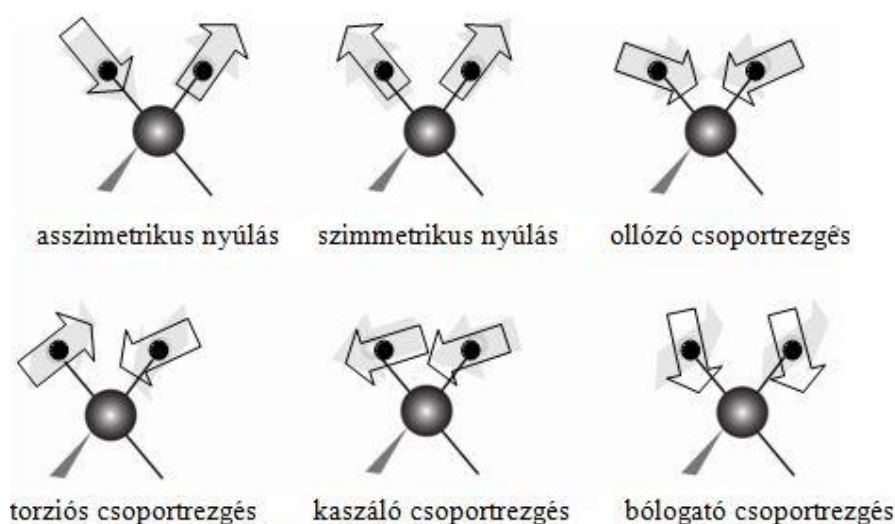
További normálrezgési módok írhatóak le három, vagy több atom deformációs rezgése esetén:

- síkbeli deformáció-valamennyi atom ugyanabban a síkban rezeg
- síkból kilépő deformáció-minimum három atom által meghatározott síkból kitérő oszcillációt folytat egy további atom-a kitérő mozgás lehet kaszáló, bólogató, torziós, ollózó

Minimum három tömegpont kapcsolt normálrezgései során a tömegpont csoport valamely szimmetriaváltozása alapján:

- szimmetrikus - a tömegpont csoport szimmetriája az oszcilláció teljes periódusa alatt megmarad

asszimmetrikus - a tömegpont csoport szimmetriája az oszcilláció alatt megváltozik, azaz két elem ellentétesen változik valamely szimmetriaelemhez viszonyítva. Ez a változás bekövetkezhethet a kötéshosszban, valamint a kötésszögben. (Váczi, 2011)



3. ábra A normál rezgés néhány rezgési módja (módosítva, <http://chemwiki.ucdavis.edu>)

Ha a kristályrács minden egyes pontjába atom/ion helyezkedik el, akkor a kristályrácsban kialakuló rezgések az egész kristályra kiterjednek, ezt a folyamatot rácsrezgésnek nevezzük.

A rácsrezgés síkhullám, tehát frekvenciával, hullámhosszal, hullámterjedési iránnyal és sebességgel egyaránt jellemezhető. Kitéréstől függően a rácsrezgések lehetnek transzverzális és longitudinális hullámok. Attól függően, hogy a primitív egységcellában hány atom van, különböző jelenségek alakulnak ki, melyek elősegítik vagy nem teszik lehetővé a Raman-spektroszkópia segítségével történő detektálhatóságukat. (Vácz, 2011)

V.4.1. Egyatomos rácsok primitív egységcellája

Egyatomos rácsok primitív egységcellája egy atomot tartalmaz. Ebben az esetben az atomok kitérése a terjedési irányra merőleges, az atomok egy helyben maradnak, de a hullám oldalirányba halad tovább. Ezeket a hullámokat nevezzük akusztikus hullámnak. Az akusztikus hullámokat Raman-spektroszkópiailag segítségével gyakorlatilag nem lehet mérni, mivel a gerjesztő fény 400 - 800 nm, de a rácsrezgések hullámhosszának minimuma a rácsállandó duplája és az egységcellák mérete nanométer alatti tartományba esik. Ennek következtében a Raman-spektroszkópiailag mérésekhez használt hullámok frekvenciái a nullához egészen közeli az akusztikus rácsrezgéseknek frekvenciájának és hullámhosszának összefüggése miatt az egyatomos egységcellákban. (Vácz, 2011)

V.4.2. Egynél több atomot tartalmazó rácsok primitív egységcellája

Ha a primitív egységcellában egynél több atom van, akkor létrejöhetnek olyan rezgési módok, ahol az atomok egy fázisban rezegnek, ekkor az előzővel megegyező hullámokat hoznak létre, valamint létrejöhetnek olyan normálrezgések is, ahol a különböző típusú atomok ellentétes fázisban oszcillálnak. Ha a különböző típusú atomok ellentétes fázisban rezegnek, akkor a hullámhossza kevésbé érzékenyek, valamint a frekvenciájuk az infravörös tartományban van. Az ilyen rezgéseket optikai módú rezgéseknek nevezzük, Raman-spektroszkópia segítségével mérhetők. (Vácz, 2011)

V.4.3. A primitív egységcellák tömegpontjai molekulákat tartalmaznak

Azon kristályokban, ahol molekulák helyezkednek el a tömegpontok helyén a molekularács bonyolultabb, mivel az erős kovalens kötések által kötött molekulákat, gyengébb másodlagos kötik össze és tartják szimmetrikus rendben. A kötések különbözősége miatt az ún. molekulakristályokban két különböző rezgési mód különíthető el:

külső rezgési mód - a molekulák oszcillálnak, a nagy tömeg és a kis erőállandó miatt a frekvencia alacsony

belső rezgési mód - molekulákon belüli oszcilláció, az erős kovalens kötés miatt a frekvenciája magas

A külső és belső rezgési módok függetlenek egymástól, de mind a kettőre jellemző az anharmonicitás.

A fentebb bemutatott rezgési modellek csak olyan rendszerekre igazak, ahol feltételezzük, hogy a különböző rezgési módok harmonikusan viselkednek, valamint függetlenek egymástól. Azonban a rezgési módok között ez a teljes függetlenség nem áll fent számos esetben. (Vácz, 2011)

V.5. Szabadsági fokok száma

Kémiában a szabadsági fok egy olyan kémiai paraméter, amely alkalmas egy kémiai rendszer jellemzésére. Az atomok a térben három irányba képesek mozogni, mely egy derékszögű koordináta-rendszer x , y és z irányát jelenti. Ha egy rendszer N számú atomból áll, akkor $3N$ db szabadsági fokkal rendelkezik. A $3N$ szabadsági fokból 6 szabadsági fokot fednek le a teljes atomcsoport rezgései:

- a derékszögű koordináta-rendszer három irányában rezeg az atomcsoport, ezek megfelelnek az iránybeli transzlációknak.
- az atomcsoport tengely körüli rotációja is három irányban következhet be

Ezen okokból kifolyólag lesz $3N-6$ a rezgési szabadsági fokok, azaz a normálrezgések száma.

Abban az esetben, ha a molekula szerkezet lineáris, a szabadsági fokok szám $3N-5$, mivel a hossz tengely szerinti rotáció esetén nem következik be szimmetriaváltozás a molekulában, ilyen például a CO_2 molekula. A normálrezgések esetén, ha a rezgés frekvenciája és az erőállandó is megegyezik, csak a rezgés iránya különbözik, akkor az egyezést degenerációnak nevezzük, amit külön jelölni kell. Ilyen például a CO_2 deformációs rezgése. A CH_4 esetéből levezetve megállapítható, ahol a hidrogének tetraédert alkotnak, hogy a magasabb szimmetriájú rendszerekben, az előzőekben bemutatott degeneráció miatt a szabadsági fokok száma rendszerint kisebb. Ugyanezen ok miatt nincs végtelen számú szabadsági foka a kristály szerkezetében, amit az elemi cellák szabályos rendszer épít fel. Az elemi cellák szabályos elhelyezkedése miatti szimmetriából adódóan a rezgések nagy száma degenerált

lesz. Az ilyen rendszerekben a Raman-spektroszkópia által vizsgálható normálrezgések száma $3N-3$, mivel a longitudinális és két egymásra erőleges kitérésű normálrezgés nem vizsgálható. (Turrell & Corset, 1996)

VI. A foton és anyagi rezgések kölcsönhatása

A külső elektromos tér és az anyagi rezgések kölcsönhatásához az anyagokban bekövetkező töltéeloszlás két tulajdonsága is alapvető fontosságú:

- dipólusmomentum
- polarizálhatóság

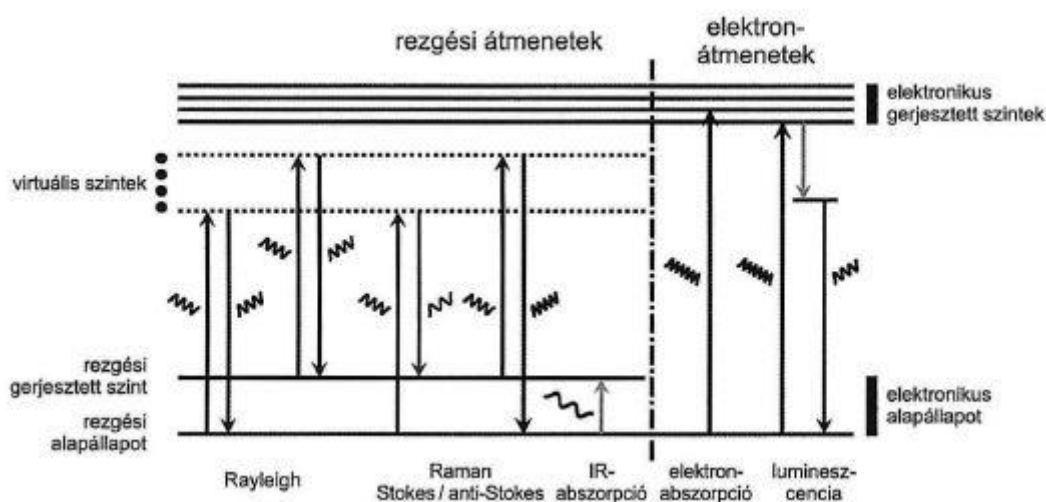
A dipólusmomentumnak két típusa különíthető el, a permanens dipólusmomentum, valamint az indukált dipólusmomentum. Permanens dipólusmomentum esetén a molekulát alkotó elektronok töltéseinek súlypontja nem esik egybe a magtöltések (pozitív) súlypontjaival. Ennek következménye, hogy a molekula poláris lesz és a negatív töltések súlypontjából a pozitív töltések súlypontjába egy vektor húzható. Ezen vektor és a pozitív töltések súlypontban koncentráltan képzett Q töltése szorzataként áll elő a molekula permanens dipólusmomentuma. Indukált dipólusmomentum esetén permanens dipólusmomentummal nem rendelkező apoláris molekulákban következhet be töltésselódás külső elektromos tér hatására. A polarizálhatóság az elektromos térerő és az indukált dipólusmomentum közötti arányossági tényező, tehát a molekula külső térre adott válaszát adja meg. Polarizáció során a molekula elektronfelhője deformációt szenved, mely a kötéshosszakkal összefüggve nagyobb kötéshossz távolság esetén könnyebben, míg kisebb kötéshossz távolság esetén nehezebben alakul ki. A polarizálhatóság ábrázolásához az úgynevezett polarizálhatósági ellipszoid használatos. (Váczi, 2011)

VI.1. Kiválasztási szabályok

Ahhoz, hogy meg lehessen állapítani egy vibrációról, hogy Raman-aktív, vagy nem, minden normálrezgés esetén a kiválasztási szabályok alkalmazása szükséges. Ezen kiválasztási szabályok azon feltételrendszerek, melyek a különböző kölcsönhatások kialakulásához szükségesek. (Váczi, 2011)

A foton-anyag kölcsönhatás folyamata számos féleképpen következhet be. **(4. ábra)** Infravörös abszorpció esetén a foton-anyag kölcsönhatás során a foton energiája teljes mértékben a normálrezgés gerjesztésére fordítódik, valamint az egyensúlyi állapothoz viszonyított dipólusmomentum iránya vagy nagysága változik meg a folyamat során. Ezen

egy lépcsős folyamat csak akkor alakulhat ki, ha a gerjesztett foton energiája megegyezik az energia átmenettel. Az így kialakult rezgések frekvenciája 10^{12} - 10^{14} Hz között van, ami az elektromágneses sugárzás infravörös tartományát fedi le. A foton-anyag kölcsönhatás lejátszódhat kétlépcsős folyamatban is mely a Raman-spektroszkópiában alkalmazott látható fény tartományába következik be és lényegesen rövidebb ideig tart (kb 10^{-12}). Ezen folyamat feltétele, hogy a besugárzott atomok vibrációja a molekula polarizálhatóságának megváltozásával járjon/ a polarizáció az adott anyagi rezgés függvényében változzon. A folyamat során, a kölcsönhatásnak köszönhetően az elektronszerkezetben gyorsan változó indukált dipólusmomentum következik be. A kölcsönhatás során kialakuló gerjesztett állapot alatt egy olyan energiaszintet ér el a normálrezgés vibrációja, mely a rendszerre nem jellemző. Ezen ok miatt az ilyen gerjesztett energiaszintet virtuális állapotnak hívjuk. (Váczi, 2011)



4. ábra Fény-anyag kölcsönhatás során bekövetkező folyamatok (Váczi, 2011)

Gerjesztett állapot során az oszcilláló indukált dipólus a többletenegriát többféleképpen képes leadni. Leggyakoribb esetben a Rayleigh-szórásnak megfelelően egy, az elnyelt foton energiájával megegyező energiájú fotont kibocsájtva tér vissza alapállapotba. Lényegesen kisebb valószínűséggel következhet be - minden milliomodik-tízmilliomodik esetben - azon eset, mikor a Stokes és anti-Stokes sugárzásnak megfelelően az optikai és atomi kölcsönhatások kapcsolatba lépnek egymással. A kölcsönhatás eredményeként a kisugárzott és az elnyelt foton energiája különbözik - nagyobb, vagy kisebb lesz, melynek köszönhetően a szórás rugalmatlan. A folyamat eredményeként alakul ki a Raman-szórás. A Raman-szórás során a Stokes-sugárzás kialakulásakor a kisugárzott foton energiája kisebb lesz, mint a

gerjesztő fotoné, tehát a foton energiájának egy része a rezgési átmentre fordítódik. Ellenkező esetben, az anti-Stokes sugárzás során a normálrezgés gerjesztett és normál állapota közötti energia átmenet hozzáadódik a kisugárzott foton energiájához, így a kisugárzott foton energiája nagyobb lesz, mint a gerjesztő fotoné. Az anti-Stokes sugárzás lényegesen kisebb valószínűséggel következik be, mint a Stokes-sugárzás. Raman-szórás, csak akkor következhet be, ha a gerjesztett normálrezgések vibrációja a polarizálhatóság megváltozásával jár. (Turrell & Corset, 1996) Képlettel kifejezve ez a változás a következőképpen adható meg:

$$\left(\frac{\delta \alpha}{\delta q}\right) \neq 0$$

ahol:

α : dipólusmomentum

q : egynesúlyi helyzetből való kitérés

VI.2. A Raman-effektus elektrodinamikai háttere

A klasszikus megközelítés szerint a Raman-szórás az alábbi elektrodinamikai folyamatok segítségével jön létre:

- az elektromágneses hullám energiájának adott idő alatt bekövetkező megváltozása a következő egyenlettel fejezhető ki:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

ahol:

E_0 : térerő maximuma

ν_0 : a gerjesztő lézer frekvenciája

- a molekula besugárzása után a molekula gerjesztődik és indukált dipólusmomentum (P) jön létre, mely a kétatomos molekula esetén a következőképpen alakul:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t$$

ahol:

α : polarizálhatóság

- ha a molekula ν_m frekvenciával oszcillál, akkor q kitérés az alábbi módon adható meg:

$$q = q_0 \cos 2\pi \nu_m t$$

ahol:

q_0 : a normál rezgés amplitudója

- oszcillációkor kis kitérés esetén az egyensúlyi helyzetből való kitérés(q) és a polarizálhatóság(α) egymással lineáris kapcsolatban van:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\delta \alpha}{\delta q} \right) q_0$$

ahol:

α_0 : polarizálhatóság
egyensúlyi állapotban

$\delta \alpha / \delta q$: a polarizálhatóság
megváltozása a kitérés
függvényében az egyensúlyi
helyzet környezetében

- az utolsó három egyenlet összefűzésével az alábbi lépéseken keresztül a következő egyenletet kaphatjuk:

$$P = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t$$



$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q E_0 \cos 2\pi \nu_0 t$$



$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \left(\frac{\delta\alpha}{\delta q}\right) q_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \cos 2\pi \nu_m t$$

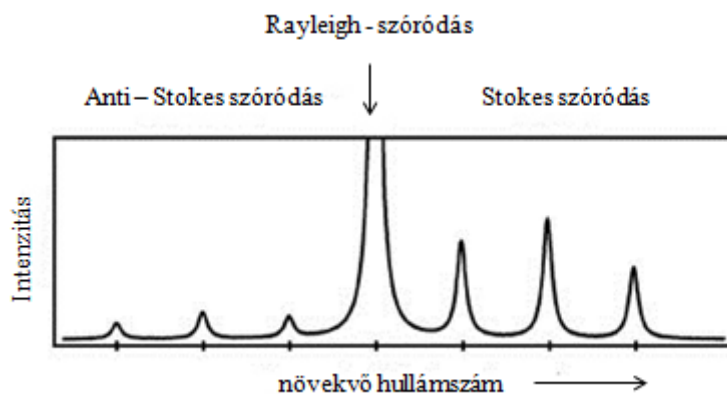


$$P = \underbrace{\alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t}_{\text{Rayleigh-szóródás}} + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta\alpha}{\delta q}\right) q_0 E_0 [\underbrace{\cos\{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\}}_{\text{Stokes-szóródás}} + \underbrace{\cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\}}_{\text{anti-Stokes-szóródás}}]$$

A klasszikus megközelítés szerint az egyenlet jobb oldalának első kifejezése írja le a Rayleigh-szóródást, tehát a folyamat rugalmas részét, a második kifejezése a Stokes-szóródást, mely során az emittált foton energiája csökken, míg a harmadik kifejezés az anti-Stokes szóródást, amikor az emittált foton energiája növekszik. (Brown, 2003)

Az egyenlet alapján megállapítható, hogy ha a polarizálhatóság (α_0) nullával egyenlő, akkor Raman-szórás nem következhet be. Raman-szórás abban az esetben alakulhat ki, ha a $\delta\alpha/\delta q$ kifejezés nem egyenlő nullával, vagyis a polarizáció a rezgési egyensúly pozíciója és az attól való kis kitérés között változzon. A szórás bekövetkezésekor három különböző energia szabadul fel, a Rayleigh-szóródás, a Stokes-szóródás és az anti-Stokes szóródás (**5. ábra**). Az egyenlet segítségével megállapítható, hogy a Raman-eltolódás értéke független a gerjesztési energiától. (Váczi, 2011)

A Maxwell-Boltzmann törvény alapján megállapítható, hogy, mivel lényeges több molekula található energiája egyezik meg a $v=0$ energiaszinttel, mint amennyi a $v=1$ energiaszinten található, ezért Stokes-szóródás bekövetkezésének lényegesen nagyobb a valószínűsége, mint az anti-stokes szóródásnak, így a műszerek a Raman-spektrumnak csak a Stokes-szóródás felőli oldalát mutatják. (Brown, 2003)



5. **ábra** A Raman-spektrum Stokes és anti-Stokes oldala és a Rayleigh-szóródáshoz viszonyított helyzetük (módosítva, <http://www.science4heritage.org>)

VI.3. Lumineszcencia hatása a Raman-spektrumra

A Raman-spektrum elemzésekor gyakori probléma, hogy, mivel a gerjesztés látható fény tartományba történik, ezért kialakulhat a lumineszcencia jelensége, mely a spektrum egyes területeit lefedi, vagy olyan csúcsokat ad a Raman-spektrumon, melyek nem a Raman-aktív normálrezgések eredményeként jelennek meg. Ennek oka, hogy a fotonokat a spektrométer nem tudja megkülönböztetni a Raman-fotonoktól és együttesen ábrázolja.. A lumineszcencia folyamatának lényege, hogy folyamat során az elektronok egy alacsonyabb energiaszintre kerülnek olyan módon, hogy a többletenergijukat foton formájában kisugározzák. Lumineszcens emisszió csak akkor alakul ki, ha az anyag tiltott sávjában felszabaduló elektronátmenet révén felszabaduló energia nagyjából a fény tartományába esik. A lumineszcenciának számos formája kialakulhat a gerjesztő forrástól függően, így a fotolumineszcencia, mely például a Raman-spektroszkópia során alakulhat ki, a katódlumineszcencia elektronsugárzás hatására, vagy a kemolumineszcencia és a biolumineszcencia. (Váczi, 2011)

A spektrumon megjelenő Raman-sávok és fotolumineszcens sávok megkülönböztetésének alapja, hogy a Raman-sávok a Raman-spektrumtól függetlenül mindig ugyanazon eltolódásértéknél helyezkednek el, míg a lumineszcens emisszió a gerjesztő energiától független. A lumineszcens hatás, illetve az általa okozott csúcsok kiküszöbölése érdekében több módszer is létezik. Közeleli infravörös sugárzás esetén a fotolumineszcens emisszióhoz szükséges átmenet nagyobb lehet, mint a sugárzás fotonjainak energiája, így nem jöhet létre fotolumineszcens gerjesztés. Ultraibolya sugárzással történő gerjesztés esetén a látható fény

tartományába eső emissziók az UV-lézerhez tartozó Raman-eltolódás tartományán kívül esnek, így a Raman-spektroszkópiai mérést nem zavarják. (Váczi, 2011)

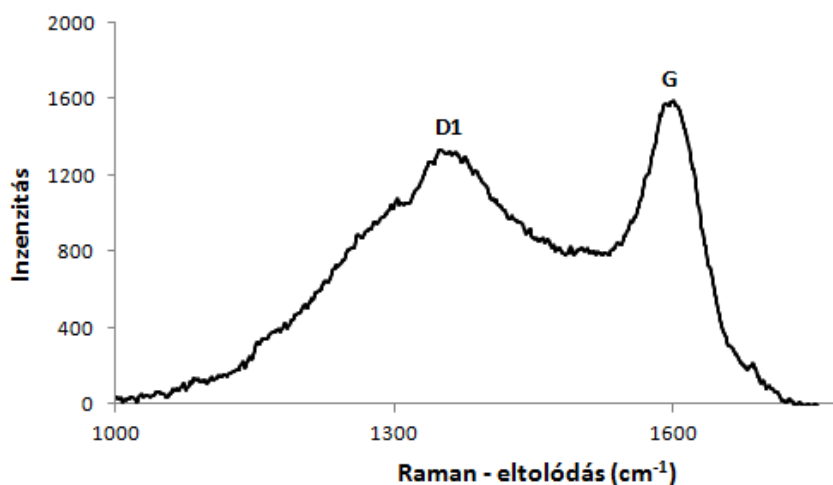
VII. A szerves anyag Raman-spektruma

A szerves anyag Raman-spektruma két tartományra bontható:

- elsődleges csúcsok - G és D csúcsok
- másodlagos csúcsok

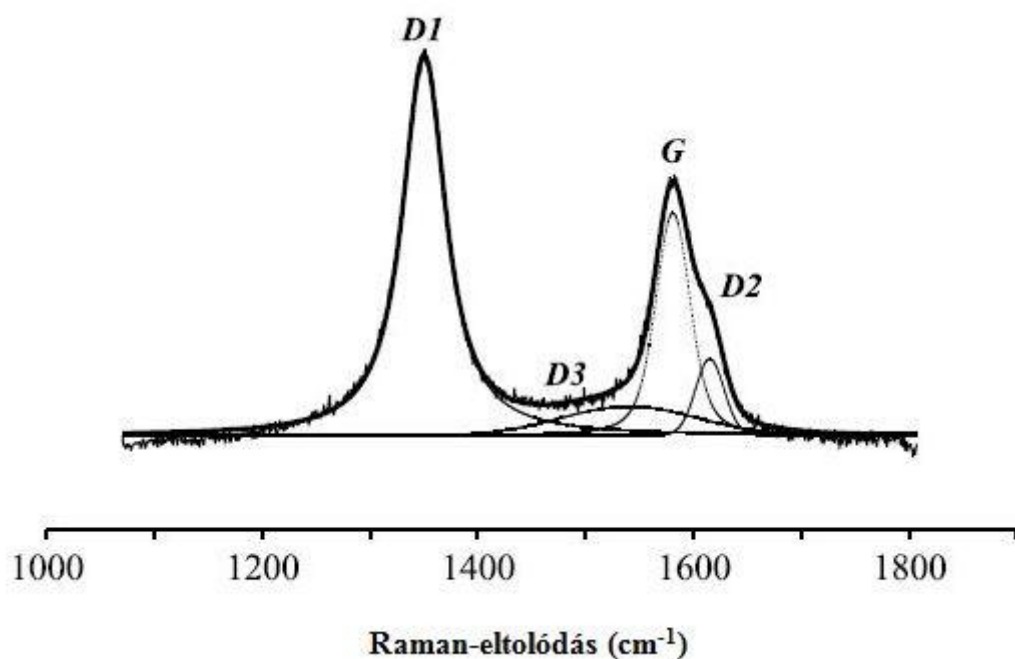
A szerves anyag elsődleges csúcsai (6. ábra) 1200-1700 cm^{-1} közötti Raman-eltolódás tartományban jelenhetnek meg. A G, vagy más néven „grafitos csúcs” grafit esetében 1578 cm^{-1} -nél (Reich & Thomsen, 2004) helyezkedik el, azonban kisebb érettségű szerves anyag esetében nagyobb hullámszám felé tolódik el. Grafit esetében a csúcsot eredményező rezgési mód az ún. E_{2G} módnak feleltethető meg, ami a C-C kötések síkon belüli nyúlásának és rövidülésének eredménye (Kelemen et al, 2001; Wopenka et al, 1993, 2002, 2012). Kisebb érettség esetén a csúcsot kiváltó normálrezgések eredete bizonytalan, mivel XRD (röntgendiffrakciós) vizsgálatok alapján ilyen érettségi tartományban nincsenek grafitos szerkezetek a szerves anyagban. Egyes feltételezések szerint kis érettségű szerves anyag esetében a Raman-spektrumon itt megjelenő Raman-csúcsot a benzol (aromás szénhidrogén) gyűrű szimmetrikus nyúlása okozza (Li et al, 2006).

Grafitnál kisebb érettségű szerves anyag esetén a szerves anyagban a G csúcs mellett az elsődleges csúcsok tartományában négy darab D rendezetlen csúcs (7. ábra) különíthető el, melyek szerkezeti hibák eredményei, tehát a grafitos szerkezeti állapotot elérve eltűnnek.



6. ábra A szerves anyag legkönnyebben azonosítható G és D1 csúcs

A négy csúcs közül az 1355 cm^{-1} -nél elhelyezkedő D1 csúcs rendelkezik a legnagyobb intenzitással, ez a legkönnyebben azonosítható. Ezen csúcs eredete, a G csúcsához hasonlóan bizonytalan, feltehetően az A_{1g} rezgési mód eredménye (Kwiecinska et al, 2010). Számos kutatás alátámasztotta, hogy intenzitása a lézer teljesítményének függvénye (Pócsik et al, 1998, Wopenka et al, 2002). A G csúcs vállában található D2 csúcs csúcspozíciója $1615\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ között található, a D3 csúcs 1500 cm^{-1} környékén található kis intenzitású csúcs, míg a D4 csúcs 1220 cm^{-1} között jelenik meg. Növekvő érettséggel először a kis intenzitású D4 csúcs tűnik el, majd a D3 csúcs, végül a D2-es és D1-es csúcs.

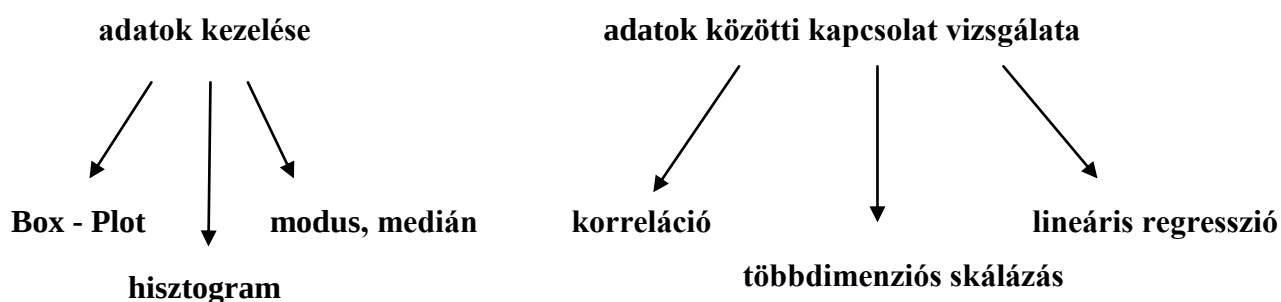


7.ábra Nagyon kis érettségű szerves anyag Raman-spektrumának elsődleges csúcsai(módosítva, Beyssac et al., 2002)

Az elsődleges csúcsok mellett nagyobb Raman-eltolódás értékeknél megjelennek másodlagos csúcsok. Ezek a csúcsok ugyan kisebb intenzitással rendelkeznek, mint az elsődleges csúcsok, de különböző hőmérsékleti és reflexió paraméterek kiszámítására is alkalmasak lehetnek. Az elsődleges csúcsokhoz hasonlóan itt is négy különböző (S1-S4) csúcs azonosítható S1: 2450 cm^{-1} -nél, S2: 2700 cm^{-1} -nél, S3: 2940 cm^{-1} -nél és S4: 3239 cm^{-1} -nél. (Sadeczky et al, 2005; Potgieter-Vermaak et al, 2011) Az S1, S2 és S4-es csúcs az elsődleges csúcsokat okozó rezgések felhangjainak eredményei, míg az S3-as csúcs a D1 és G csúcs kombinált szórásának eredménye. (Zeng et al, 2003)

VIII. A Raman-spektrumból származó adatok kezeléséhez alkalmazott statisztikai módszerek elméleti háttere

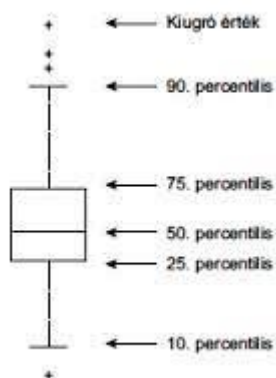
A dolgozat során a Raman-spektrumból származó adatok kezeléséhez, valamint az adatok közötti kapcsolat vizsgálatához több statisztikai módszer alkalmazása is szükséges volt:



VIII.1. Adatok kezelése

VIII.1.1. Box-plot technika

Feltáró alapadat elemzés során a populációk statisztikai paramétereinek vizsgálatakor szükséges a populáció kiugró és extrém értékeinek vizsgálata, mivel a későbbi statisztika becslések értékeit módosíthatják, de az előzővel inverz módon, akár fontos információkat is hordozhatnak. A kiugró és extrém értékek vizsgálatának egyik legelterjedtebb módszere a Box-plot technika (**8. ábra**). (Geiger, 2012)



8. ábra A box-plot felépítés (forrás: progmatt.hu)

A módszer során az adatsorhoz tartozó medián, 25%-os percentilishez tartozó érték, a 75%-os percentilishez tartozó érték, valamint a kiugró és extrém értékek ábrázolása történik. (Geiger, 2012)

Az eloszlás vizsgálata során a két percentilis érték közötti értékek tartoznak az ún. boxhoz, míg az ezen kívül eső értékek a boxtól való távolság függvényében vagy kiugró értéknek, vagy extrém értéknek minősülnek. Kiugró értéknek minősülnek az eloszlás azon értékei, melyek nagyobb, mint másfélszeres távolságra vannak a 25%-os percentilistől, de kisebb, mint háromszoros távolságra vannak tőle, vagy nagyobb, mint másfélszeres távolságra vannak a 75%-os percentilistől, de kisebb mint háromszoros távolságra. Extrém értéknek azon értékek minősülnek, melyek a két percentilistől nagyobb, mint háromszoros távolságra vannak. A kiugró és extrém értékek megjelenése általában eloszlásfüggő, így az eloszlás típusától függően lehet akár kiugró érték is, de lehet akár a box része is, így az értékek adatsorból való kizárása nagy óvatossággal történik. (Geiger, 2012)

VIII.1.2. Hisztogram

A hisztogram az egyszerű megközelítés szerint egy olyan ábrázolási módszer ahol a metrikusan ábrázolt tulajdonságok ábrázolása történik grafikus módon. Az ábrázolás során osztályok kialakítása történik, melyek téglalap alapú ábrázolás során a téglalap területe az osztályba tartozó értékek gyakoriságát jelöli. Matematikai megközelítés szerint a hisztogram egy olyan m_i függvény, mely a diszjunkt, tehát közös elemet nem tartalmazó osztályokba tartalmazó elemeket számolja. N elemű minta esetén:

$$n = \sum_{i=1}^k m_i$$

ahol:

n : elemszám, tehát az összes mérés száma

k : az osztályok száma

VIII.1.3. Modus, Medián

Adatsorok jellemző középértékeinek megadására több módszer is lehetőséget nyújt, így a modus és a medián is. A *modus* az eloszlás leggyakoribb intervallumának osztályközepe, vagyis az eloszlás leggyakoribb értéke. A modus értékére így a kiugró és extrém értékek nincsenek hatással. Megadása nem mindig lehetséges, mivel egyenletes eloszlás esetén minden érték modusként adható meg, míg többmodusú eloszlásnál több modus érték is jelentkezik. A *medián* az eloszlásfüggvény 0,5 valószínűségű elem, tehát az az érték, melynél az értékek 50% -a kisebb és 50%-a nagyobb. (Geiger, 2012)

VIII.2. Adatok közötti kapcsolat vizsgálata

VIII.2.1 Korreláció

A kvantitatív tulajdonságok közötti kapcsolat vizsgálatának lehetséges módja a változók közötti korreláció megadása. Segítségével meg lehet adni a kapcsolat szorosságát, valamint a kapcsolat irányát is. A korreláció vizsgálata során a kapcsolat milyenségének megadására számos módszer létezik, úgy, mint kovariancia vagy a korrelációs együttható értéke. Dolgozatomban a Spearman-féle korrelációs együttható, valamint a Pearson-féle korrelációs együttható értékének megadására törekedtem, így csak ezen együtthatókat mutatom be részletesebben. (Geiger, 2012)

Ha veszünk egy n elemű mintát, és az X , Y változók értékeit párba állítjuk, és $\bar{x}$ az X , az $\bar{y}$ az Y tulajdonság n -elemű mintából számolt átlagát jelöli, akkor a Spearman-féle korreláció (ρ) értéke az alábbi módon adható meg:

$$\rho = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x}) (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \sum_i (y_i - \bar{y})^2}}$$

A Spearman-féle korrelációs együttható definíció szerint a Pearson-féle korrelációs együttható értéke a rangváltozók között. A Pearson-féle korrelációs együttható (r) értéke az alábbi módon adható meg egy mintára nézve:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

VIII.2.2. Többdimenziós skálázás

A többdimenziós skálázás lényege, hogy egy adathalmazt térben elhelyezkedő pontthalmazként lehet ábrázolni, és az adatok közötti geometria kapcsolat - pl. távolság - az adathalmaz pontjai közötti empirikus kapcsolatot fejezi ki. Az így kialakított geometria, mely az adathalmaz pontjai között kapcsolatot mutatja, lehetőség szerint a legkisebb torzítással szükséges, hogy leképezze az érzékelt különbséget. Az adathalmaz geometriai vizsgálatának nincs szükségszerűen megoldása. A kapott geometriai térképet ábrázolása egy és több dimenzió között változhat, azonban három dimenziónál nagyobb ábrázolás esetén közvetlen geometriai reprezentáció nem lehetséges, valamint az értelmezés lényegesen nehezebb. (Trevor & Michael, 2001)

VIII.2.3. Lineáris regresszió

Regresszió analízis alkalmazásával X, Y változó közötti törvényszerűséget fejezhetjük ki a korrelációs együttható értékén keresztül, olyan módon, hogy egy ún. „kiegyenlítő görbe” segítségével az X (tényező változó) és Y (eredményváltozó) változó értékeit a legnagyobb valószínűséggel összekapcsoljuk. (Geiger, 2012) A lineáris kapcsolat az alábbi módon fejezhető ki:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + u = XB + u$$

A regresszió értelmezési tartománya a mérési eredmények minimuma és maximuma közötti intervallum, extrapolálásra nem használható. Mivel a mérési módszerek mindegyike statisztikai alapú, ezért szükséges vizsgálni, hogy a regresszió, valamint a regressziós hibák szignifikánsak-e. (Geiger, 2012)

IX. Az adatsorok előállítása

IX.1. Minták

A kutatás folyamán a MOL Nyrt. egyik, Pannon-medencében található fúrásának 21 mintáját bocsájtotta rendelkezésünkre. A minták, a vitrinit-reflexió mérésnél alkalmazott henger alakúak voltak, a szerves anyag epoxi gyantába volt beágyazva

IX.2. Vitrinit-reflexió

A mintákban azonosított vitrinitek reflexiójának meghatározása Zeiss MPM 400-as mikroszkóppal és Epiplan-NEOFLUAR 50x/0,80 Pol olaj-immériós objektívvel készültek 546 nm-es refraktált fényben. A minták műgyantába öntött, polírozott, kissé porított furadék és magminta szemcséket tartalmaztak. A fehér fényű ráeső üzemmódban készült felvételek analizátor és polarizátor használata nélkül, a fluoreszcencia felvételek Zeiss 05 jelű szűrőszettel (BP395-440, FT460, Lp 470) kék-viola fényű gerjesztéssel készültek. (Király, 2012)

IX.3. Raman-spektroszkópiai mérések/ spektroszkópiai beállítások

A minták szerves anyagainak Raman-spektrumai az alábbi beállítások mellett kerültek rögzítésre:

1. Fluoreszcencia korrekció:

A fluoreszcencia korrekció értéke 1-6 között változtatható az OMNIC programban. Az előzetes irodalmazás alapján, valamint a szerves anyag fluoreszcens tulajdonságai miatt a spektrum felvétele 4-es fluoreszcencia korrekció mellett történt.

2. Automatikus adatgyűjtés 60-es jel/zaj arányig, 10 perces mérési idővel

Az automatikus adatgyűjtés 60-es jel/zaj arány mellett történt, melynek oka, hogy nagyobb jel/zaj arány esetén, a hosszú mérési idő miatt a szerves anyagok elégték, vagy felületük sérült.

3. 532 nm hullámhosszú lézer 1 mW energiával.

A szerves anyag mérése a szerves anyag Raman-spektroszkóp alapú kutatásánál gyakorta használt 532 nm hullámhosszú (zöld) lézer (Judik et al, 2008; Rantitsch et al, 2005; Wopenka et al 2002; Rahl et al, 2005) alkalmazása mellett történt 1 mW-os energiával. A szerves anyag nagyobb energia mellett sérült, vagy azonnal elégett, kisebb lézerteljesítmény esetén azonban nehezen, vagy nem érte el a kívánt jel/zaj arányt.

4. 50x-es nagyítás, apertúra: 50 μm -es pinhole

A szerves anyagok mérete néhányszor tíz mikrométeres tartományba esik, melynek köszönhetően kisebb nagyítás mellett nehezen, vagy egyáltalán nem mérhető. Az adatgyűjtés 50 μm -es pinhole alkalmazásával történt.

5. A Raman-spektrumok felvétele 70-1800 cm^{-1} közötti hullámszámtartományban történt Full Range üzemmódban, melynek oka, hogy a dolgozat során vizsgált szerves anyag elsődleges csúcsai ezen tartományban jelennek meg. A Raman-spektrum csúcspozícióinak becsült pontossága/ rezolúció 11.7-17.7 cm^{-1} , mely azt jelenti, hogy a Raman csúcsok tényleges értékei 11.7-17.7 cm^{-1} hullámhossznyival térhetnek el mind kisebb, mind nagyobb hullámszám fele.

IX.4. A kapott spektrumok elemzése

A spektrumok feldolgozása és elemzése a Peak Fit v4.12 program alkalmazása mellett történt az alábbi beállítások mellett:

1. spektrumok simításához Savitzky-Golay algoritmust használtunk 1,5%-os level mellett. A simítás feladat a spektrum zajosságának eltüntetése volt.
2. a spektrum elemzéséhez Gaussi dekonvolúciós módszert választottunk, ahol a dekonvolúció folyamata Voigt Area G/L típusú dekonvolúciós eljárás mellett történt, változó csúcsalakokkal és csúcshélességgel. Ezen eljárás kiválasztását a felhasznált irodalomban leírtak segítették.

X. Eredmények

X.1. Vitrinit-reflexió

A vitrinit-reflexió mérése a dolgozat során nem történt, a MOL Nyrt. által korábban meghatározott vitrinit-reflexió értékek kerültek elfogadásra. Ezek alapján a 21 mintában a vitrinit-reflexió értéke $R_0=0,6-0,97\%$ között mozgott. A mintákra jellemző volt, hogy a reflexió méréséhez általában nagy mennyiségű szerves anyag állt rendelkezésre, azonban a szerves anyagok reflexióértékei szórtak. Több esetben meghatározható volt az autochton populáció mellett egy allochton populáció is, valamint visszamaradt reflexióértékű vitrinitek is előfordultak a mintában.

X.2. Raman-spektroszkópiai mérések

A Raman-spektroszkópiai méréseket követően a spektrum értelmezése során több nyersadat és származtatott adat meghatározása történt. A rögzített nyersadatok kiválasztásához a korábbi részletes szakirodalmazás nyújtott segítséget (Wiederkehr et al, 2011), így a Raman-spektrumok alábbi nyersadatai (**9. ábra**) kerültek rögzítésre:

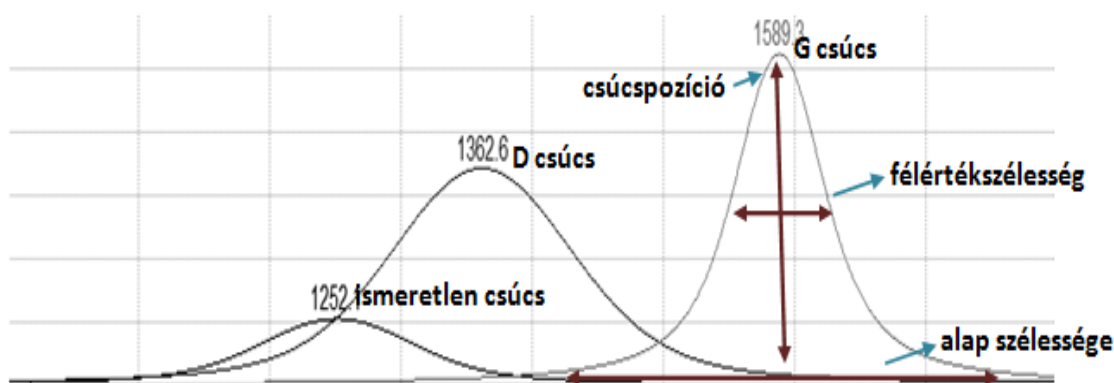
- illesztés pontossága (R^2)
- a D csúcs csúcspozíciója
- a G csúcs csúcspozíciója
- az ismeretlen csúcs csúcspozíciója
- a D csúcs területe
- a G csúcs területe
- az ismeretlen csúcs területe
- a D csúcs alapjának szélessége
- a G csúcs alapjának szélessége
- a D csúcs félértékszélessége - FWHM D
- a G csúcs félértékszélessége - FWHM G

A szakirodalomban nagy érettségű szerves anyag esetén kimutatták, hogy a két csúcs területaránya, valamint a két csúcs csúcspozíciójának távolsága korrelál a vitrinit-reflexióval

olyan módon, hogy a D/G területaránya növekvő érettséggel, tehát növekvő rendezettséggel csökken, míg a két csúcspozíció távolsága is növekszik, mivel a D csúcs az érettség növekedésével kisebb hullámszám felé tolódik el, míg a G csúcs közelíti a grafitra jellemző 1578 cm^{-1} -es csúcspozíciót. (Olivares et al, 2013; Jelichka et al, 1997; Jelichka et al 2009) A két csúcs félértékszélességének aránya, valamint alapjaik szélességének aránya ugyan nem elterjedt, de néhány esetben alkalmazott a vitrinit-reflexió és Raman-alapú szerves anyag érettség kapcsolatának vizsgálatára. A kutatás során ezen két változó vitrinit-reflexióval való kapcsolatának vizsgálatára is sor került. A fentiekből következően a nyersadatokból négy származtatott paraméter számolása történt:

- D csúcs területaránya/G csúcs területaránya
- G csúcs csúcspozíciója - D csúcs csúcspozíciója
- D csúcs alapjának szélessége/G csúcs alapjának szélessége
- D csúcs félértékszélessége/G csúcs félértékszélessége

A fentebb bemutatott 11 nyersadat és 4 származtatott paraméter 541 mérés során került meghatározásra.



9. ábra A szerves anyag Raman-spektrumának vizsgált paraméterei

Az adatkezelése során első lépésben Box-plot technikával megtörtént a kiugró és extrém értékek eltávolítása valamennyi minta adatsorából. A szűrés/eltávolítás alapját az a tény képezte, hogy a szerves anyag Raman-alapú vizsgálata során számos kutatásban kimutatták (Kelemen et al, 2001), hogy 2,4%-os vitrinit-reflexió érték fölött következik be a lényeges változás a szerves anyag szerkezetében, ami a korábbi bemutatott nyersadatok változását is eredményezi. Ennél kisebb érettség mellett a szerves anyag Raman-spektrumából származó

paraméterekben is rendkívül kis változások várhatóak. Ennek következménye, hogy kis érettségű szerves anyag esetén a mintát jellemző középértéktől való nagy negatív, vagy pozitív irányú paraméterekkel rendelkező szerves anyagok nem az autochton populációt jellemzik.

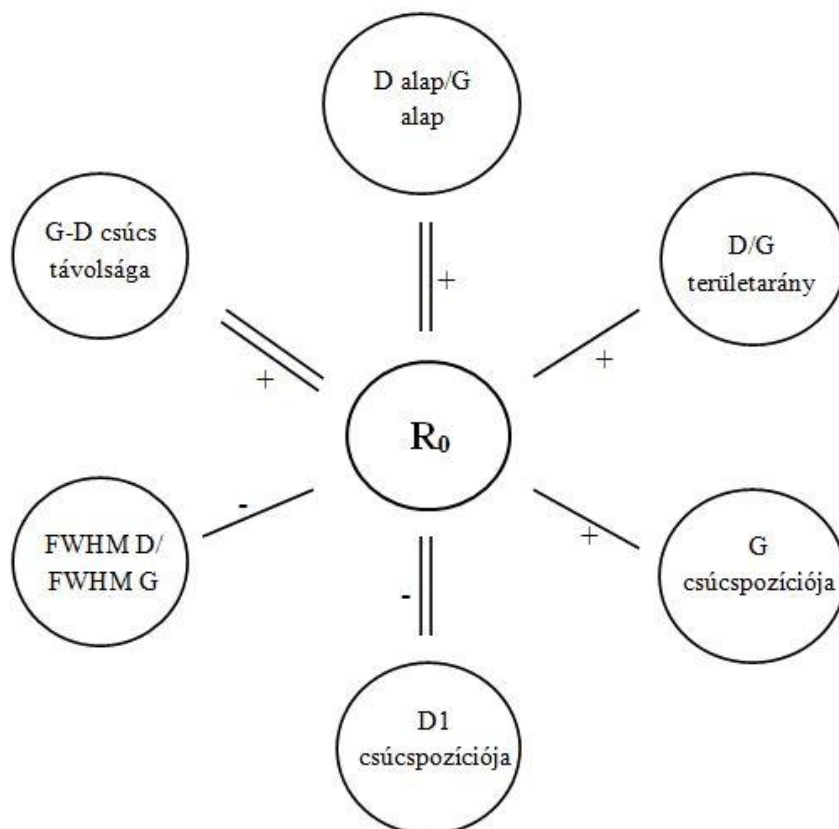
A kiugró értékek eltávolítása után a mintát jellemző középértékek közül a mediánt választottuk, mivel az adatsorok robosztusak voltak, így a 21 minta nyersadatainak és származtatott paramétereinek mediánja és a vitrinit-reflexió értékek kerültek később összevetésre.

A kapcsolat vizsgálata első körben Spearman-, valamint Pearson-féle korreláció segítségével történt. **(10. ábra)** Mind a 21 minta együttes vizsgálatakor nem volt kimutatható egyértelmű kapcsolat a változók között a D-G csúcsok közötti távolság és vitrinit-reflexió kapcsolatának kivételével. Ha a kis érettségű ($R_0 = 0,6-0,7\%$) minták ki lettek zárva a további vizsgálatkor akkor a vitrinit-reflexió és a változók közötti kapcsolatok száma és azok erőssége megnőtt, mind a Spearman-féle korreláció, mind a Pearson-féle korreláció esetén.

R_0	Raman-spektrumból származó változók	Spearman	Pearson
	D csúcspozíció	-0.717**	-0.667*
	G csúcspozíció	0.558*	0.523*
	D alapszélesség	-0.166	-0.07
	G alapszélesség	-0.452	-0.347
	FWHM D	-0.107	0.048
	FWHM G	-0.494	-0.422
	D alap/G alap	0.650**	0.535*
	FWHM D/FWHM G	-0.557*	-0.398
	D/G területarány	0.536*	0.496
	G-D csúcs távolsága	0.680**	0.635*

10.ábra A Raman-spektrumból származó paraméterek és a vitrinit-reflexió Spearman -, valamint Pearson-korrelációja. Egy csillag esetén a korreláció szignifikancia szintje 0,05, míg két csillag esetén a korreláció szignifikancia szintje 0,01.

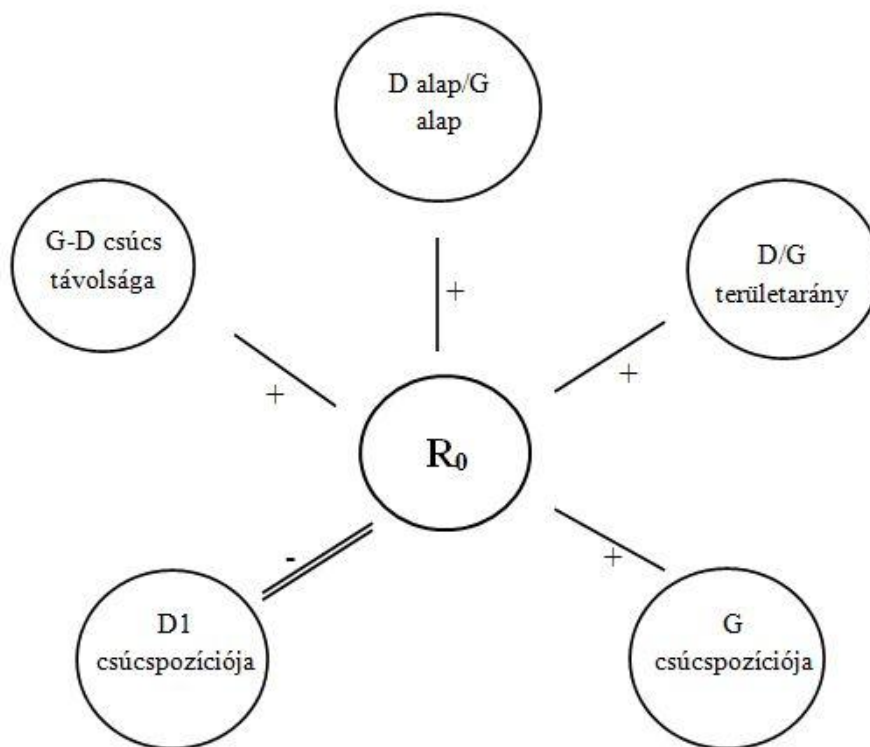
A vitrinit-reflexió és a különböző változók Spearman-féle korrelációja (**11. ábra**) esetén jól látható hogy a nyers paraméterek közül lineáris kapcsolat G csúcs mediánja és a vitrinit-reflexió és a D csúcs mediánja és a vitrinit-reflexió között figyelhető meg. Az első esetben a kapcsolat pozitív irányú, ami azt jelenti, hogy növekvő reflexióval a csúcspozíció is nagyobb hullámszám felé tolódik el. A második esetben a D csúcs csúcspozíciója kisebb hullámszám felé tolódik el nagyobb reflexióérték esetén.



11. ábra A Raman-spektrumból származó változók és a vitrinit-reflexió kapcsolata Spearman-féle korreláció esetén. A vonalak száma a kapcsolatot szorosságát jelöli, míg az előjelek a kapcsolat irányát.

A származtatott paraméterek közül valamennyi monoton kapcsolatot mutat a vitrinit-reflexióval, azonban a kapcsolat iránya és erőssége különbözik. A G és D csúcs távolsága, a D csúcs alapjának a szélessége/a G csúcs alapjának szélessége, valamint a G/D területarány a reflexióérték növekedésével növekszik, míg a csúcsok félértékszélességének aránya csökken.

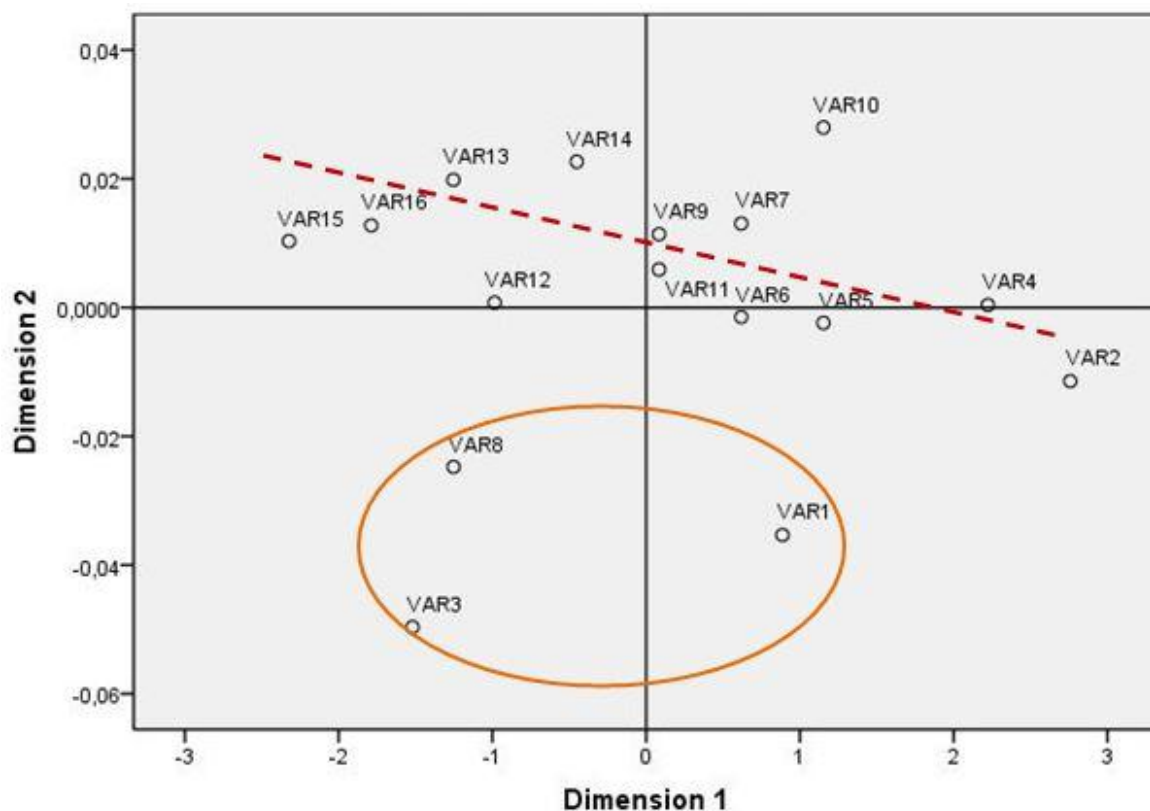
A különböző változók és a vitrinit-reflexió Pearson-féle korrelációja (12. ábra) a Spearman-féle korrelációhoz hasonló eredményt mutatott. A félértékszélességek arányától eltekintve kapcsolat ugyanazon változók és a reflexióérték között áll fenn. A kapcsolatok viszonya megegyezett, a változók és a vitrinit-reflexió közti kapcsolat szorossága a vártnak megfelelően csökkent, mivel a Pearson-féle korrelációnál szükséges a linearitás teljesülése.



12. ábra A Raman-spektrumból származó változók és a vitrinit-reflexió kapcsolata Pearson-féle korreláció esetén. A vonalak száma a kapcsolat szorosságát jelöli, míg az előjelek a kapcsolat irányát.

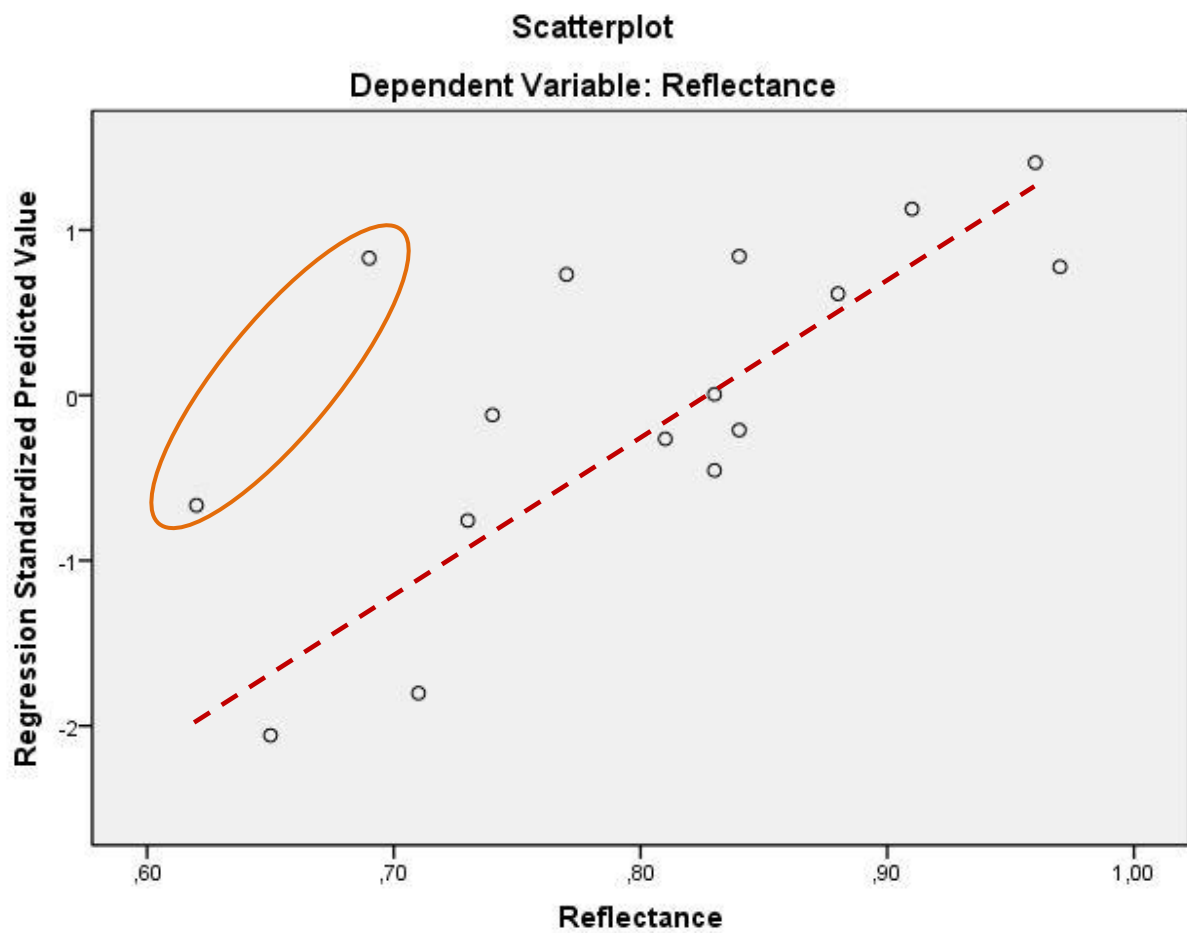
A kapcsolatok meghatározását követően következő lépésként többdimenziós skálázást hajtottunk végre. A skálázás célja az volt, hogy a hat megmaradt változó és a vitrinit-reflexió között valamilyen együttes kapcsolat kimutatására kerüljön sor két dimenzióban, olyan módon, hogy a növekvő reflexiójú minták ábrázolásánál valamilyen irányú trend legyen megfigyelhető. A hat változó együttes vizsgálata esetén ez a kapcsolat nem volt kielégítő, mivel a minták ábrázolásánál semmilyen, megfelelően értelmezhető trend nem alakult ki, így következő célunk az volt, hogy meghatározzuk azon változókat, melyek együttes kapcsolatával valamilyen trend kirajzolódik. Abban az esetben, ha bemenő paraméterekként a vitrinit-reflexiót, a *D és G csúcs területének arányát*, a *D és G csúcs csúcspozíciója közötti távolságot*, valamint a *D és G csúcs alapszélességének arányát* adtuk

meg, az alábbi trend volt azonosítható. **(13.ábra)** A kapott geometriai reprezentáció alapján megállapítható, hogy a vitrinit-reflexió és a Raman-spektrumból származó változók együtt fejlődnek. A trendtől elkülönülő értékek a kisebb érettségű mintákat jelölik, a nagyobb érettség esetén ez az együttfejlődés jól kivehető.



13. ábra A vitrinit - reflexió, a D és G csúcs területének aránya, a D és G csúcs csúcspozíciója közötti távolság, valamint a D és G csúcs alapszélességének aránya többdimenziós skálázással történő ábrázolás után. A számok a mintákat jelölik

A többdimenziós skálázást követően, utolsó lépésként egy egyenest próbáltunk meg illeszteni az adatsorra lineáris regresszió segítségével, amely megmutatja, hogy a három tényezőváltozó az eredményváltozó függvényében hogyan változik. A lineáris regresszió **(14. ábra)** során két különböző módszer segítségével is kísérlet történt az egyenes kialakítására. Első esetben a többdimenziós skálázás után megmaradt valamennyi változót előhívtuk a regressziós egyenes kialakításához. Második esetben a változók behívása olyan sorrendben történt, hogy azon változót hívta be a rendszer elsőnek, mellyel a vitrinit-reflexió a legerősebb kapcsolatban van, majd ezt követően a második legszorosabb kapcsolatban lévő változóval az egyenes illesztésének finomítása történt, míg utolsó lépésként a leggyengébb változó behívásával alakult ki a végső regressziós egyenes egyenlete.



14. ábra A három, Raman-spektrumból számolt változó és a vitrinit-reflexió kapcsolatának vizsgálata regresszió analízis segítségével.

Az egyenes illesztése szempontjából az első eset sikeresebb volt ($r^2 = 0,476$), így ezen eset által meghatározott egyenest fogadtuk el:

$$R_0 = -1,832 + 0,311 (D_{\text{terület}}/G_{\text{terület}}) + 0,010(G \text{ csúcs} - D \text{ csúcs}) + 0,052(D_{\text{alap}}/G_{\text{alap}})$$

Az így kapott egyenes határozza meg a vitrinit-reflexió és a három változó kapcsolatát az általunk létrehozott adatsorok alapján.

XI. Diszkusszió

A kutatás segítségével kimutattuk, hogy kis érettségű szerves anyag esetén is kimutatható kapcsolat a vitrinit-reflexió és a szerves anyag azon származtatott paraméterei között - *G-D csúcs közötti távolság különbsége és a D és G csúcs alatti terület hányadosa*-, melyeket gyakorta alkalmaznak nagy érettségű szerves anyag Raman-alapú vizsgálatakor. A kutatás alapján megállapítható, hogy kis érettségű szerves anyag esetén további paraméterként érdemes figyelembe van a két csúcsalap szélességének, valamint a csúcsok félértékszélességének hányadosát is. Lineáris regresszió segítségével kimutatható volt, hogy, ha egyetlen paraméter helyett több paraméter és a vitrinit-reflexió együttes változását vizsgáljuk, akkor az a kapcsolat szorosságát növeli/növelheti.

A nyers adatok közül további vizsgálatra érdemes a szerves anyag G és D csúcsa és a vitrinit-reflexió kapcsolata, azonban a többi paraméter esetén ilyen szintű korreláció nem figyelhető meg. Ennek oka, hogy a csúcsok félértékszélessége, alapszélessége és a területe nagyban függ az intenzitástól, ami azt jelenti, hogy ezen nyersadatok nagy szélességű intervallumon belül szóródhatnak az intenzitás változásával. Jelen dolgozat részét ugyan nem képezte, azonban a későbbiekben érdemes lehet megvizsgálni a csúcsok ezen paramétereinek és a csúcsok intenzitásának hányadosa által meghatározott származtatott paraméterek és a vitrinit-reflexió kapcsolatát.

A szerves anyag Raman-spektrumának felvételekor megfigyelhető volt, hogy a kis érettségű szerves anyag a lézer teljesítményére rendkívül érzékeny. Általánosan elmondható, hogy 1 mW-nál nagyobb lézerteljesítmény mellett a szerves anyag gyorsan degradálódik, vagy elég, azonban 1 mW-nál kisebb lézerteljesítmény esetén kis érettségű szerves anyagnál a kívánt jel/zaj arány elérése olyan hosszú ideig tarthat, hogy a szerves anyag felülete szintén degradálódhat. Számos esetben előfordult a legkisebb érettségű minták esetében, hogy 1 mW-os lézerteljesítmény mellett sem volt képes a szerves anyag Raman-spektruma elérni a kívánt jel/zaj arányt. A mérés során egyértelműen érzékelhető volt, hogy a szerves anyagok Raman-spektrumának felvétele a második tíz minta esetén (nagyobb érettségűek) gyorsabb és sikeresebb volt. Feltételezéseink szerint ez a nagyobb érettségnek volt köszönhető.

A kutatás során összehasonlításra került a vitrinit-reflexió meghatározása során mért szerves anyagok száma, valamint a Raman-spektrum alapú érettség meghatározásánál mért mérések száma. Ugyan a vitrinit-reflexió meghatározása átlagosan nagyobb számú mérésből történt, azonban egyes minták esetében a Raman-spektroszkópiai segítségével nagyobb

mérésszámot sikerült elérnünk és valamennyi minta esetén sikerült annyi szerves anyagot lemérnünk, ami elegendő volt a minta érettséget jellemző paraméterek meghatározásához és további statisztikai számításokhoz.

A PeakFit v4.12-vel történő spektrumelemzés során a program szinte minden esetben felajánlott egy olyan csúcsot, amelynek hullámszáma 1250 cm^{-1} körül mozgott nagy intervallumban. A csúcs lényegesen kisebb intenzitással jelentkezett, mint a spektrum másik két csúcsa. Mivel a D rendezetlen csúcs kisebb hullámszám felé asszimmetrikusan megnyúlt, ezért feltételezhető volt, hogy valamilyen kis intenzitású csúcs rejtőzik a csúcs ezen részén. Ha ezen ismeretlen csúcsot eltávolítottuk a dekonvolúció előtt és csak a szakirodalomba gyakorta vizsgált két csúcsot hagytuk bent, akkor a dekonvolúció folyamán a csúcsillesztés rosszabb volt. Mivel szakirodalomban ezzel a csúccsal kapcsolatos információk nem egyértelműek, ezért feltételeztük, hogy a csúcs vagy a néhány helyen leírt D4-es csúcs lehet, vagy valamiféle szennyeződés okozhatja. További lehetőségként felmerült, hogy a mérési közeg, a csiszolat típusa hozhatja létre a csúcsot, esetleg a spektrum mérése folyamán a minta kis érettsége miatt a szerves anyag felülete szinte minden esetben degradálódik valamilyen mértékben, ami ilyen pozíciója csúcsot eredményez. A statisztikai elemzések során ezen csúcs paramétereivel számolás nem történt.

A statisztikai paraméterek értelmezésekor észrevehető volt, hogy a nagyobb érettségű mintákból származó szerves anyag paraméterek sokkal szabályosabban változtak, egy trend volt megfigyelhető. Kis érettségű minták esetében azonban ez a változás nem volt fokozatos, a különböző nyersadatok és ezekből kialakított paraméterek nem illettek bele a nagyobb érettségű szerves anyagot tartalmazó minták által kialakított trendbe. Azon minták, melyekben a különböző paraméterek közötti változás nem volt összekapcsolható, vitrinit-reflexió mérések alapján 0,5-0,6% közötti vitrinit-reflexió értékkel bírnak. A vitrinit macerálban körülbelül ezen az érettségi tartományon történik egy olyan geokémiai átalakulás, egy úgynevezett geokémiai gélesedés, amely segítségével megkülönböztethetünk geokémiai gélesedés előtti állapotot, amikor huminit macerálókról beszélünk és megkülönböztethetünk egy gélesedés utáni állapotot, amikor vitrinit macerálókról beszélünk. A geokémiai gélesedés során egy szerkezeti változás következhet be, ami okozhatja a szerves anyag szerkezetét jellemző paraméterek ilyen jellegű ugrálását.

A mintakészítés módja nagyon nagy hatással van a Raman-spektrumra, hiszen a szerves anyag rossz felületi kezelése esetén a szerves anyag szerkezete roncsolódhat, ami a D rendezetlen csúcsok intenzitását növeli. Ez az intenzitásnövekedés nem a szerves anyag kis

érettségéből származik, ami rossz eredmények meghatározásához vezethet. (Kelemen et al, 2001)

XII. Konklúzió

A diplomamunka segítségével ki tudtuk mutatni, hogy kis érettségű szerves anyagok esetén is eredményesen vizsgálhatóak és a vitrinit-reflexióval kapcsolatba hozhatóak azon Raman-spektrumból származó paraméterek, melyeket nagy érettségű szerves anyagok esetén már széles körben és sikeresen alkalmaznak. Továbbá az is kimutatható volt, hogy korrelálnak olyan változók is (*D csúcs változása, G csúcs változása, G-D csúcshalap szélességének hányadosa, valamint a félértékszélesség arányának változása*) a vitrinit-reflexió fejlődésével, amelyeket korábbi szakirodalmakban nem, vagy csak néhányszor használtak érettség jelző paraméterként. Kutatásunk alapján a kis érettségű szerves anyag esetében több változó együttes kapcsolata szorosabb a vitrinit-reflexióval, mint az egyes változók és a reflexió külön kapcsolata.

A Raman-alapú szerves anyag méréseknél rámutattunk, hogy, mivel a szerves anyagban bekövetkező szerkezeti változások rendkívül lassúak és olyan, vitrinit-reflexiót módosító paraméterek, mint például a szerves anyag impregnáltsága, nem, vagy csak nagyságrendekkel kisebb mértékben befolyásolják a mért értékeket, az érettség meghatározásához sok esetben kisebb mintaszám is elegendő és biztosabb, mint a vitrinit-reflexió esetében.

. A kis érettségű szerves anyagnál kimutatható volt, hogy rendkívül érzékeny a lézerteljesítmény nagyságára, könnyen képes degradálódni akár kis lézerteljesítmény esetén is, valamint megállapítható, hogy kis érettségű szerves anyag esetén ($R_0=0,6\%$ -os érték alatt) a módszer nem alkalmazható vagy rendkívül bizonytalan lehet.

A minta előkészítés módja alapvetően meghatározza a mérések sikerességét, hiszen a szerves anyag szerkezete a minta polírozása során degradálódhat, ami hibás eredmények meghatározásához vezethet.

XIII. Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőimnek, Dr. Schubert Félixnek és Dr. M. Tóth Tivadarnak, a Szegedi Tudományegyetem Ásványtani, Kőzettani és Geokémiai Tanszék munkatársainak támogatását, segítőkészségét, valamint a szakdolgozatom megírásához nélkülözhetetlen feltételek biztosítását. Szeretném megköszönni Dr. Milota Katalinnak, külső témavezetőmnek, a MOL Nyrt. munkatársának segítségét, valamint, hogy rendelkezésemre bocsátotta a dolgozatom megírásához szükséges mintákat. Szeretném megköszönni Orbán Richárdnak, MOL Nyrt. munkatársának a szakdolgozatom megírásához szükséges, vitrinit-reflexióval kapcsolatos kérdések tisztázását, valamint problémafelvetéseit. Végül, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni Dr. Fintor Krisztiánnak, a Szegedi Tudományegyetem Ásványtani, Kőzettani és Geokémiai Tanszék munkatársának, hogy bevezetett a Raman-spektroszkópia alapjaiba, és, hogy bármely probléma esetén rendelkezésemre állt.

XIV. Felhasznált Irodalom

A. D. Carr, 2000, *Suppression and retardation of vitrinite reflectance, part 1. Formation and significance for hydrocarbon generation* - Journal of Petroleum Geology, v. 23, pp. 313 - 343

A. Lahfid, O. Beyssac, E. Deville, F. Negro, C. Chopin, B. Goffe, 2010, *Evolution of the Raman spectrum of carbonaceous material in low-grade metasediments of the Glarus Alps (Switzerland)* - Terra Nova, v. 22, pp. 354 - 360

A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, 2005, *Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information* – Carbon, v. 43, pp. 1731 - 1742

Barbara Kwiecinska, Isabel Suarez-Ruiz, Czesława Paluszkievicz, Sandra Rodriques, 2010, *Raman spectroscopy of selected carbonaceous samples* - International Journal of Coal Geology, v. 84, pp. 206 – 212

Barker, C. E.; Lewan M. D.; Pawlewic, M. J., 2007, The influence of extractable organic matter on virinite reflectance suppression: A survey of kerogen and coal types – International Journal of Coal Geology, v. 70, pp. 67-78

Barry Jay Katz, 1983, Limitations of „Rock Eval” pyrolysis for typing organic matter - *Organic Geochemistry*, v.1, i. 3-4, pp. 195-199

B. Dippel, H. Jander, J. Heintzenberg, 1991, *NIR FT Raman spectroscopic study of Name soot* - Physical Chemistry Chemical Physics, v. 1, pp. 4707-4712

B.P Tissot, D. H. Welte, 1978, *Petroleum Formation and Occurrence*, pp. 21-224

Brigitte Wopenka, 2012, *Raman spectroscopic investigation of two grains from comet 81P/Wild 2: Information that can be obtained beyond the presence of sp²-bonded carbon* - Meteoritic and Planetary Science, v. 47, n. 4, pp. 565 - 584

Brigitte Wopenka, Jill Dill Pasteris, 1993, *Structural characterization of kerogens to granulite-facies Sphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy* - American Mineralogist, v. 78, pp. 533 - 557

Brigitte Wopenka, Rachel Popelka, Jill Dill Pasteris, Susan Rotroff, 2002, *Understanding the Mineralogical Composition of Ancient Greek Pottery through Raman Microprobe Spectroscopy* – Applied Spectroscopy, v. 56, n. 10, pp. 1320 - 1328

C. E. Barker, W. A. Elders, 1981, *Vitrinite reflectance geothermometry and apparent heating duration in the Cerro Prieto geothermal field* - Geothermics, v. 10, pp. 207 - 233

E. Quirico, G. Montagnac, J.-N. Rouzaud, L. Bonal, M. Bourot-Denise, S. Duber, B. Reynard, 2009, *Precursor and metamorphic condition effects on Raman spectra of poorly ordered carbonaceous matter in chondrites and coals* - Earth and Planetary Science Letters, v. 287, pp. 185 - 193

Ewen Smith, Geoffry Dent, *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach* - John Wiley & Sons, Ltd

Geiger János, 2012, *Geomatematika* – JATE Press Szegedi Egyetemi Kiadó

George Turrell & Jacques Corset, 1996, *Raman Microscopy-Developments and applications* - Elsevier Ltd.

Gerd Rantitsch, Reinhard F. Sachsenhofer, Christian Hasenhüttl, Barbara Russegger, Thomas Rainer, 2005, *Thermal evolution of an extensional detachment as constrained by organic metamorphic data and thermal modeling: Graz Paleozoic Nappe Complex (Eastern Alps)* - Tectonophysics, v. 411, pp. 57 - 72

Gerd Rantitsch, Werner Grogger, Christian Teichert, Fritz Ebner, Christian Hofer, Eva-Maria Maurer, Bernhard Schaffer, Michael Toth, 2004, *Conversion of carbonaceous material to graphite within the Greywacke Zone of the Eastern Alps* – International Journal of Earth Sciences, v. 93, pp. 959- 973

<http://chemwiki.ucdavis.edu>

<http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/electromagnetic/>

<http://www.science4heritage.org>

Istvan Pócsik, Martin Hundhausen, Margit Koós, Lothar Ley, 1998, *Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite* – Journal of Non – Crystalline Solids, v. 227 – 230, pp. 1083 - 1086

Jan Jehlicka, Aneta St'astná, Richard Prikryl, 2009, *Raman spectral characterization of dispersed carbonaceous matter in decorative crystalline limestones* - Spectrochimica Acta, v. 73, pp. 404 - 409

Jan Jehlicka, Ondrej Urban, Jan Pokorný, 2003, *Raman spectroscopy of carbon and solid bitumens in sedimentary and metamorphic rocks* - Spectrochimica Acta, v. 59, pp. 2341 – 2352

Jeffrey M. Rahl, Kristin M. Anderson, Mark T. Brandon, Charalambos Fassoulas, 2005, *Raman spectroscopic carbonaceous material thermometry of low-grade metamorphic rocks: Calibration and application to tectonic exhumation in Crete, Greece* - Earth and Planetary Science Letters, v. 240, i. 2, pp. 339 - 354

Jill Dill Pasteris, Brigitte Wopenka, 2003, *Necessary, but Not Sufficient: Raman Identification of Disordered Carbon as a Signature of Ancient Life* - *Astrobiology*, v. 3, n. 4, 727 - 738

J. Jehlicka, C. Bény, 1999, *First and second order Raman spectra of natural highly carbonified organic compounds from metamorphic rocks* - *Journal of Molecular Structure*, v. 480 - 481, pp. 541 - 545

J. Jehlicka, C. Bény, J. - N. Rouzaud, 1997, *Raman Microspectrometry of Accumulated Non-Graphitized Solid Bitumens* - *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 28, pp. 717 - 724

J. Jehlicka, P. Vitek, H.G.M. Edwards, M. Heagraves, T. Capoun, 2009, *Application of portable Raman instruments for fast and non-destructive detection of minerals on outcrops* – *Spectrochimica Acta*, v. 73, pp. 410 – 419

John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto, Chris W. Brown, 2003, *Introductory Raman Spectroscopy* - Elsevier

J. Ribeiro-Soares, G. Cançado, N. P. S. Falcão, E. H. Martins Ferreira, C. A. Achete, A. Jorio, 2012, *The use of Raman spectroscopy to characterize the carbon materials found in Amazonian anthrosoils* - *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 44, pp. 283 – 289

Katalin Judik, Gerd Rantitsch, Thomas M. Rainer, Péter Árkai, Bruno Tomljenović, 2008, *Alpine metamorphism of organic matter in metasedimentary rocks from Mt. Medvednica (Croatia)* - *Swiss Journal of Geosciences*, v. 101, pp. 605 – 616

Király Attila, 2012, *A vizuális kerogén analízis elméleti alapjai*

Konstantin N. Kudin, Bulent Ozbas, Hannes C. Schniepp, Robert K. Prud'homme, Ilhan A. Aksay, Roberto Car, 2008, *Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets* - *Nano Letters*, v. 8, n. 1, pp. 36 – 41

Li, X., J.I. Hayashi and C.Z. Li, 2006. *FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal* - *Fuel*, 85, pp. 1700-1707.

Liu DeHan, Xiao XianMing, Tian Hui, Min YuShun, Zhou Qin, Cheng Peng Shen JiaGui, 2013, *Sample maturation calculated using Raman spectroscopic parameters for solid organics: Methodology and geological applications*, *Chinese Science Bulletin*, v. 58, no. 11, pp. 1285 - 1298

M. Aoya, Y. Kouketsu, S. Endo, H. Shimizu, T. Mizukami, D. Nakamura, S. Wallis, 2010, *Extending the applicability of the Raman carbonaceous-material geothermometer using data from contact metamorphic rocks* – Journal of Metamorphic Geology, v. 28, pp. 895 - 914

Michael Wiederkehr, Romain Bousquet, Martin A. Ziemann, Alfons Berger, Stefan M. Schmid, 2011, *3-D assessment of peak-metamorphic conditions by Raman spectroscopy of carbonaceous material: an example from the margin of the Lepontine dome (Swiss Central Alps)* - International Journal of Earth Sciences

M. Olivares, M. Irazola, X. Murelaga, J.I. Baceta, A. Tarrino, K. Castro, N. Etxebarria, 2013, *Sourcing sedimentary cherts with archaeological use through the combination of chromatographic and spectroscopic techniques* – Applied Geochemistry, v. 33, pp. 251- 259

O. Beyssac, B. Goffe, C. Chopin, J. N. Rouzaud, 2002, *Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer* – Journal of metamorphic Geology, v. 20, pp. 859 - 871

Olivier Beyssac, Bruno Goffe, Jean-Pierre Petit, Emmanuel Froigneux, Myriam Moreau, Jean-Noel Rouzaud, 2003, *On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy* – Spectrochimica Acta v. 59, pp. 2267 – 2276

Olivier Beyssac, Jean-Noel, Rouzaud, Bruno Goffe, Fabrice Brunet, Christian Chopin, 2002, *Graphitization in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient: a Raman microspectroscopy and HRTEM study* - Contrib Mineral Petrol, v. 143, pp. 19 -31

Olivier Beyssac, Laurent Bollinger, Jean-Philippe Avouac, Bruno Goffe, 2004, *Thermal metamorphism in the lesser Himalaya of Nepal determined from Raman spectroscopy of carbonaceous material* – Earth and Planetary Science Letter, v. 225, pp. 233 - 241

S. Potgieter-Vermaak, N. Maledi, N. Wagner, J. H. P. Van Heerden, R. Van Grieken, J. H. Potgieter, 2011, *Raman spectroscopy for the analysis of coal: a review* – Journal of Raman Spectroscopy, v. 42, pp. 123 – 129

S. R. Kelemen, H. L. Fang, 2001, *Maturity Trends in Raman Spectra from Kerogen and Coal* - Energy & Fuels, v. 15, pp. 653 - 658

Stephanie Reich, Christian Thomsen, 2004, *Raman spectroscopy of graphite* - The Royal Society, v. 362, pp. 2271 – 2288

Stephen D Killops, Vanessa J Killops, 1993, *An introduction to organic geochemistry*, pp. 22-133

Trevor F. Cox & Michael A. A. Cox, 2001, *Multidimensional scaling* – Chapman & Hall/Crc

Umesh P. Agarwal, Richard S. Reiner, 2009, *Near-IR surface-enhanced Raman spectrum of lignin* - Journal of Raman Spectroscopy, v. 40, pp. 1527 -1534

Vető István, 1978, *A szórt hidrogének termikus kialakulásának rekonstrukciója* – Kandidátusi fokozat elnyeréséért benyújtott értekezés

Wallace G. Dow, 1977, Kerogen studies and geological interpretations - *Journal of Geochemical Exploration*, v. 7, pp. 79 - 99

William E. Harrison, 1979, *Levels of graphitization of kerogen as a potentially useful method of assessing paleotemperatures* - SEPM Special Publication, v. 26, pp. 45 - 53

http://www-odp.tamu.edu/publications/tnotes/tn30/tn30_11.htm

Yishan Zeng, Chaodong Wu, 2007, *Raman and infrared spectroscopic study of kerogen treated at elevated temperatures and pressures* - Fuel, v. 86, pp. 1192 – 1200

